TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE PAR M. JUSTUS LIEBIG: 3

Digitized by Google

Cl. IV.
P. S
Lie

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE.

—

TOME TROISIÈME.

Digitized by Google

PARIS. — IMPRIMERIE DE BOURGOGNE ET MARTINET,
rue Jacob 30

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE

PAR

JUSTUS LIEBIG.

ÉDITION FRANÇAISE

REVUE ET CONSIDÉRABLEMENT AUGMENTÉE PAR L'AUTEUR,

ET PUBLIÉE

PAR CH. GERHARDT,

Professeur de chimie à la Faculté des sciences de Montpellier.

—

TOME TROISIÈME.

PARIS.

LIBRAIRIE DE FORTIN, MASSON ET Cie,

1, PLACE DE L'ÉCOLE-DE-MÉDECINE;

Même maison, chez L. Michelsen, à Leipzig.

OCTOBRE 1844.

Digitized by Google

Digitized by Google

TRAITÉ

DE

CHIMIE ORGANIQUE.

PRINCIPES NON AZOTÉS

GÉNÉRALEMENT RÉPANDUS DANS LES PLANTES.

Sous ce nom, nous désignons une classe particulière de substances incolores qui ne présentent pas une saveur bien prononcée, ne possèdent pas de propriétés médicamenteuses, et n'ont aucun caractère chimique bien saillant. Elle comprend l'amidon ou fécule, la gomme, le mucilage, la pectine, la fibre ligneuse, ainsi que leurs dérivés.

AMIDON.

L'amidon ou fécule, déjà connu des anciens Grecs, a été découvert, dit-on, dans l'île de Chio. Il se rencontre dans beaucoup de plantes, surtout dans la graine des graminées (des céréales, etc.) et des légumineuses; dans les châtaignes et les glands; dans les tubercules de la pomme de terre (*Solanum tuberosum*), dans la moussache (racine du *Jatropha Manihot*), les bulbes du colchique (*Colchicum autumnale*); dans le salep (bulbe de l'*Orchis Morio*, etc.), en petite quantité; dans l'*Arum maculatum*; dans les tubercules et les jeunes pousses de beaucoup de scitaminées, telles que *Curcuma angustifolia*, *C. leucorrhiza*, R., etc.; dans les racines

Digitized by Google

de *Maranta, Sagittaria, Iris, Convolvulus;* dans celles de belladone, de colombo, de bryone, etc.; dans la souche d'*Aspidium Filix mas,* de *Polypodium vulgare;* dans la tige de beaucoup de palmiers (*Sagus farinifera Rumphii, Cycas circinalis, C. revoluta, Caryota urens*, etc.); dans beaucoup d'écorces, telles que les quinquinas, la cannelle blanche, etc.; dans certains fruits, tels que les pommes, etc.

En grand, la fécule s'extrait ordinairement du blé: on le fait macérer dans l'eau jusqu'à ce qu'il soit bien gonflé et assez ramolli pour donner une masse laiteuse quand on l'écrase entre les doigts; alors, après l'avoir enfermé dans des sacs placés sous l'eau, on le malaxe ou on le comprime entre des meules, tant que l'eau en devient laiteuse; on passe ensuite cette eau à travers un tamis très fin, et on laisse déposer la fécule. Après avoir soutiré le gluten surnageant, on purifie la fécule en la délayant dans l'eau froide à plusieurs reprises; quelquefois aussi on la lave avec l'esprit de vin, et enfin on la dessèche à l'air.

Un autre procédé consiste à réduire le gruau en bouillie avec de l'eau, à abandonner la pâte à la fermentation acide, et à l'écraser ensuite sous l'eau, comme précédemment.

Pour extraire la fécule des pommes de terre, des carottes, des racines de *Maranta arundinacea, Curcuma angustifolia* et *C. leucorrhiza, Tacca pinnatifida, Arracascha esculenta*, etc., on commence par les broyer; puis, après les avoir bien nettoyées, on les malaxe avec de l'eau, et l'on continue les lavages tant que l'eau passe laiteuse à travers un tamis fin.

On prépare le *tapioka* en exprimant les racines fraîches du *Jatropha Manihot*, et recueillant le suc qui dépose la fécule, qu'on purifie par de nouveaux lavages.

Le *sagou* est une sorte de fécule fournie par plusieurs espèces de palmiers; on l'extrait de la tige par de simples lavages, et après l'avoir réduit en pains, on le dessèche dans l'air chaud, ce qui lui donne une certaine consistance et le rend d'un aspect corné.

La *cassave* ou *pain de Madagascar* est le résidu de la préparation du tapioka, résidu qui a été desséché à une douce

Digitized by Google

chaleur dans des bassines particulières; cette préparation a pour effet de modifier légèrement une partie de la fécule.

Pour extraire la fécule des lentilles, des haricots ou des pois, on les délaie dans l'eau chaude, qui les ramollit, puis on les broie dans un mortier, et l'on fait passer la pâte à travers un tamis, en l'étendant de beaucoup d'eau. Pour le reste, c'est toujours la même opération.

La fécule est une poudre fine, très blanche, qui grince quand on la presse. Examinée à la loupe, elle se présente à l'état de grains incolores, transparents, tantôt sphériques, tantôt ovales ou même anguleux, et dont la dimension diffère suivant les plantes d'où on les extrait. Les grains de la fécule de pommes de terre sont plus gros et plus brillants que ceux de la fécule de blé; celle-ci se vend, soit en pains carrés, soit en poudre pour toilette. Le sagou se rencontre ordinairement dans le commerce en grains rougeâtres (colorés avec de la terre rouge) ou incolores, de la grosseur des grains de moutarde.

La fécule est sans odeur ni saveur; elle ne s'altère pas à l'air; son poids spécifique est de 1,53. Desséchée à l'air, elle renferme encore de 12 à 18 p. c. d'eau, qu'elle perd en partie par la dessiccation au bain-marie. Desséchée dans le vide à 20°, elle retient encore 9 p. c. d'eau. Quand elle est saturée d'humidité, elle en contient 35 p. c., et quand elle a été exprimée, après avoir été mouillée, elle en renferme 45 p. c. (Payen).

Elle est insoluble dans l'eau froide, ainsi que dans l'alcool et l'éther.

Telle qu'on l'extrait des plantes, elle n'est pas chimiquement pure; elle contient des matières grasses, de la cire, et des substances semblables au caoutchouc dont il est difficile de la purifier. On obtient à l'état de pureté la fécule de pommes de terre, de blé, de haricots, de lentilles et de pois, en la faisant bouillir avec une dissolution de 1 partie de potasse caustique dans 100 parties d'alcool; cette dissolution perd alors sa réaction alcaline, et se charge d'un acide gras. Pour compléter la purification, on soumet la fécule à

Digitized by Google

des lavages avec de l'alcool pur et avec de l'eau. Payen a obtenu par le lavage de la fécule de pommes de terre avec de l'alcool; après la distillation de ce liquide, un résidu huileux (2,5 gram. de substance grasse pour 5 kilogr. de fécule), contenant, suivant lui, un corps gras cristallisable et de l'huile de pommes de terre (?). Mais ce résidu ne pouvait pas contenir d'huile de pommes de terre, car celle qui se fût dissoute dans l'alcool aurait, pendant la distillation, passé avec lui dans le récipient.

Lorsqu'on soumet la fécule de pommes de terre, séchée à l'air, à l'action d'une température de 200°, dans un vase découvert, elle perd une certaine quantité d'eau, en prenant une teinte ambrée, et acquiert alors la propriété de se dissoudre en plus grande partie dans l'eau froide, de manière à produire un liquide mucilagineux. Si on la chauffe très brusquement à 200° dans un vase bien clos, elle se fond en une masse diaphane et homogène; mais cette fusion est due à l'action de l'eau, car la fécule parfaitement sèche ne se fond pas (Payen); toutefois la chaleur lui communique la propriété de se dissoudre dans l'eau froide (Payen).

Action de l'eau bouillante sur l'amidon.

Un mélange de 1 partie de fécule et de 15 ou 20 parties d'eau devient visqueux à 55°; de 72 à 100°, il se transforme en une masse épaisse et gélatineuse, connue sous le nom d'*empois d'amidon*. L'empois préparé avec l'amidon purifié est transparent ou diaphane; celui qu'on obtient avec la fécule ordinaire est trouble et d'un blanc de lait. Préparé avec la fécule de blé ou de riz, dont les grains sont les plus fins, l'empois est cohérent et onctueux; lorsqu'il a été fait avec de la fécule de pommes de terre, il est plus gélatineux.

On a été longtemps dans l'incertitude sur l'état de l'amidon dans cet empois, et ce n'est que depuis les nouvelles expériences de Guérin et de Payen qu'il est reconnu que la formation de cet empois est un gonflement plutôt qu'une véritable dissolution de l'amidon.

Lorsqu'on étend de beaucoup d'eau l'empois récemment préparé, et qu'on jette le mélange sur un filtre, il passe un liquide limpide qu'on prenait autrefois pour la dissolution d'un amidon modifié, appelé *amidine*, et qui différait du résidu gélatineux resté sur le filtre par sa solubilité dans l'eau froide. Mais cette dissolution se sépare, par la congélation, en eau pure et en flocons gélatineux qui ne se divisent plus dans l'eau. La même chose a lieu quand on évapore cette dissolution dans le vide; on obtient alors un résidu qui se gonfle dans l'eau en devenant gélatineux sans se redissoudre d'une manière complète.

Si l'on mélange avec une solution d'iode le liquide séparé par filtration de l'empois récent, il se produit un liquide bleu foncé, entièrement transparent, et qui conserve sa couleur après avoir été filtré. Mais, à l'aide d'un bon microscope, il est aisé de reconnaître que cette coloration est due à des flocons transparents, nageant dans un liquide également transparent. Ce liquide étant mélangé avec de l'alumine en gelée, ou avec de la colle de poisson divisée dans l'eau, la combinaison iodurée se précipite de manière que tout le liquide surnageant se décolore. La séparation de ces flocons s'effectue aussi par une solution de plâtre, par $\frac{1}{10000}$ de chlorure de calcium, ainsi que par les acides; le charbon aussi décolore le liquide bleu. Ces faits conduisent à admettre que l'action de l'eau bouillante sur l'amidon consiste dans la formation d'une combinaison chimique qui, semblable à une éponge, s'imprègne mécaniquement de grandes quantités d'eau, comme le font les mucilages (d'adragante, de salep, etc.).

Vogel a obtenu par l'ébullition de l'empois avec de l'eau, pendant plusieurs jours, une dissolution amère renfermant de la gomme, ainsi qu'un résidu gélatineux et insoluble.

L'empois se dessèche à l'air en une masse jaunâtre, diaphane et cornée, qui se ramollit sous l'eau, et se prend de nouveau en une gelée opaque.

Abandonné à lui-même, l'empois se fluidifie peu à peu; s'il renferme des mélanges étrangers, par exemple du glu-

ten, il acquiert une saveur sucrée, et finit par devenir acide sans dégager de gaz. Il se produit alors du glucose (sucre d'amidon), et, à la fin, de l'acide lactique. L'empois préparé avec de la farine de blé (mélange de fécule et de gluten), de riz ou d'autres céréales, éprouve cette transformation encore plus rapidement, avec la différence toutefois que le produit finit par prendre une odeur fétide (provenant d'un dégagement d'hydrogène sulfuré), et développe de l'ammoniaque par l'addition des alcalis.

La liqueur limpide, séparée par filtration de l'empois étendu de beaucoup d'eau, précipite, par les eaux de chaux et de baryte, des flocons blancs, solubles dans un excès de liqueur alcaline. Le phosphate de chaux se dissout en quantité bien sensible dans une décoction d'empois. L'acétate de plomb basique et le nitrate de plomb produisent dans la liqueur d'abondants précipités blancs. L'alcool y détermine un coagulum blanc et transparent, entièrement soluble dans l'eau pure. Le tannin y occasionne d'abord un trouble laiteux; peu à peu il se dépose dans le mélange une masse diaphane et visqueuse qui disparaît à chaud. Les parties végétales renfermant à la fois du tannin et de la fécule, donnent une décoction limpide qui se trouble par le refroidissement, tandis qu'à froid elles fournissent un extrait qui se dissout dans l'eau froide comme dans l'eau chaude sans la troubler.

Les acides convertissent l'amidon en dextrine, et finalement en glucose; les alcalis paraissent aussi déterminer cette transformation. L'iode donne avec l'empois un composé d'un bleu d'indigo; le brome lui communique une teinte jaune très vive.

Action des acides sur l'amidon.

Action à froid. — Les acides sulfurique et hydrochlorique, ainsi que les acides végétaux, n'agissent pas, à l'état étendu, sur la fécule dans les circonstances ordinaires de température. L'acide sulfurique s'emploie dans les fabriques

de sucre d'amidon pour conserver la fécule à l'état humide et pour l'empêcher de moisir. Ainsi, par exemple, la fécule qu'on extrait en hiver des pommes de terre se conserve des mois entiers sans s'altérer, si on l'humecte avec de l'acide sulfurique étendu. L'acide sulfurique concentré charbonne la fécule en s'échauffant; si on le broie avec elle à froid, elle devient entièrement soluble dans l'eau, et se trouve alors convertie en dextrine. Suivant Blondeau de Carolles, lorsqu'on broie la fécule avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient, sans que le mélange noircisse, une masse qui, d'abord visqueuse ou gommeuse, se liquéfie ensuite, et qui, mise en digestion avec les carbonates de plomb, de baryte ou de chaux, forme avec ces bases des sels solubles et cristallisables, que Blondeau de Carolles appelle *sulfoamidonates*. Quand l'action de l'acide sur la fécule n'a pas duré longtemps, la combinaison avec l'oxide de plomb a pour formule : $C_{36} H_{72} O_{36}, 2 S O_3, Pb O + 2 H_2 O$; lorsque l'acide sulfurique a été en contact avec la fécule pendant trente-six heures, la formule est : $C_{24} H_{48} O_{24}, 2 S O_3, Pb O + 2 H_2 O$. La composition du sel de chaux correspond à celle du dernier sel de plomb.

L'acide nitrique très concentré (d'une densité de 1,5) se comporte avec la fécule d'une manière toute particulière : il produit une combinaison désignée par Braconnot sous le nom de *xyloïdine*.

Xyloïdine. — La fécule de pommes de terre, broyée dans un mortier en porcelaine avec de l'acide nitrique, se dissout, sans dégagement de gaz, en une gelée visqueuse et diaphane que l'eau pure précipite à l'état de flocons blancs, caillebotteux, et complétement insolubles dans l'eau. Le précipité, lavé et séché, représente la xyloïdine.

Cette substance est blanche, pulvérulente, insipide, sans action sur les couleurs végétales; la solution d'iode la colore en jaune. Dans l'eau bouillante et dans l'acide sulfurique dilué, elle devient molle et gluante, sans s'y dissoudre sensiblement. Elle se dissout à chaud dans l'acide hydrochlorique concentré, et l'eau la précipite de la solution.

L'acide sulfurique concentré forme avec elle une solution limpide qui n'est point troublée par l'eau. Elle est fort soluble à froid dans l'acide nitrique étendu, et donne, par l'ébullition avec cet acide, de l'acide oxalique, sans acide mucique. Les alcalis la précipitent de la solution faite à froid. L'acide acétique concentré la dissout aisément en un mucilage épais que l'eau coagule en une masse blanche; la solution acétique donne, par la dessiccation, une masse diaphane; répandue sur du papier ou du bois, cette solution y laisse un vernis brillant qui résiste parfaitement à l'action de l'eau.

La xyloïdine ne se dissout pas à froid dans l'ammoniaque, ni dans la potasse caustique, mais elle y devient gluante et diaphane; par l'ébullition elle s'y dissout avec une couleur brune. Elle est insoluble ou du moins fort peu soluble dans l'alcool. La solution d'indigo n'est pas décolorée au contact de la xyloïdine.

Ce corps est très inflammable.

La sciure de bois, le linge, le coton, chauffés avec de l'acide nitrique concentré, fournissent également, sans dégager de gaz, une solution visqueuse d'où l'eau précipite de la xyloïdine. La gomme adragante, la gomme arabique, l'inuline et la saponine (de l'écorce du *Gymnot. canadensis*) en donnent également, mais le produit est mélangé d'autres matières douées d'une saveur amère. La substance gommeuse obtenue avec le linge, le sucre de canne pur, la mannite ou le sucre de lait ne donne pas de xyloïdine.

Suivant l'observation de Pelouze, la dissolution visqueuse de la fécule de pommes de terre dans l'acide nitrique, quand elle est abandonnée à elle-même, acquiert peu à peu les différentes nuances d'un mélange d'acide nitrique et de bioxide d'azote, et perd, par un repos prolongé, la propriété de précipiter de la xyloïdine au contact de l'eau. Si l'on évapore ensuite la masse, on obtient une matière déliquescente très acide qui ne renferme pas d'acide oxalique. Il se produit dans ces circonstances, outre de l'acide formique, un acide non azoté qui diffère de l'acide saccharique.

Digitized by Google

D'après l'analyse de Pelouze, la xyloïdine renferme $C_8 H_8 O_4 + N_2 O_5$. D'après Ballot, la xyloïdine, épuisée par l'alcool et séchée à 120°, a pour formule : $C_{15} H_{24} N_2 O_{16}$. Il a trouvé 36,7 et 37,3 de carbone, et 4,79 — 4,99 d'hydrogène, tandis que la formule donnée par Pelouze exige 35,19 de carbone et 4,3 d'hydrogène. Sous l'influence d'une solution de potasse caustique, la xyloïdine se divise en une substance soluble et en une autre insoluble, qui, toutes deux, renferment la même proportion de carbone et d'hydrogène. Lorsqu'on ajoute de l'acide sulfurique concentré à un mélange de fécule et d'acide nitrique concentré, il se développe beaucoup de bioxide d'azote, et l'eau précipite du liquide une substance gélatineuse qui, desséchée et bouillie avec l'alcool, se dissout en partie. Par le refroidissement de l'alcool, il se précipite une substance blanche, non cristalline, qui s'agglutine dans l'eau, ressemble à la cire, mais qui n'est point fusible. Ces produits méritent d'être examinés davantage.

Action à chaud. — A chaud, la fécule se dissout complétement dans un mélange de 1 partie d'acide sulfurique concentré et 2 parties d'eau; cette dissolution, soumise à la distillation, se boursoufle considérablement en donnant beaucoup d'acide formique, accompagné d'une huile volatile qui irrite beaucoup les yeux, tandis qu'il reste une masse noire et poreuse, insoluble dans l'eau.

Lorsqu'on chauffe de l'empois de fécule de blé avec de l'acide hydrochlorique, le mélange se fluidifie; mais il reste trouble, et laisse sur le filtre une matière gélatineuse que l'iode ne colore plus en bleu. Le liquide qui traverse le filtre est d'abord précipité en bleu par la teinture d'iode; mais il perd complétement cette propriété par un repos prolongé. La solution récemment préparée renferme, à en juger par les réactions, de l'amidon non altéré. La solution de l'amidon dans l'acide sulfurique étendu donne, par l'alcool, un coagulum blanc qui ne renferme pas d'acide sulfurique en combinaison chimique (Keller, W. Hofmann). A une chaleur modérée, l'amidon, placé sous l'influence de l'acide sulfurique, se convertit en dextrine.

Digitized by Google

Dextrine. — Un mélange de 1,000 parties de fécule de pommes de terre et de 60 parties d'acide tartrique fut soumis, pendant une heure, dans un vase fermé, à une chaleur de 125° ; saturé ensuite par de la craie, il donna, par la concentration au tiers, une masse gélatineuse et diaphane qui, après avoir été séchée, présentait la cassure vitreuse et conchoïde, ainsi que les autres propriétés de la gomme arabique (Couverchel). Elle avait une saveur fade et mucilagineuse, et contenait un peu de sucre de raisin qu'on en pouvait séparer par la dissolution dans l'eau et la précipitation par l'alcool.

Le produit insoluble dans l'alcool a reçu le nom de *dextrine*, de la propriété qu'il possède de dévier à droite le rayon de lumière polarisée. On l'obtient toujours quand on dissout l'amidon dans les acides minéraux étendus, comme premier produit qui précède la formation du glucose.

La dextrine se prépare le plus aisément si l'on expose à une température de 60 à 65° de l'empois d'amidon (100 parties) mélangé avec un extrait chaud (5 parties) de moût d'orge. Le mélange perd rapidement sa consistance et devient visqueux ; dès qu'il n'est plus coloré en bleu par une solution d'iode, on peut considérer la transformation comme accomplie. Suivant la quantité du moût employé et la durée de la digestion, on trouve aussi dans le liquide plus ou moins de glucose (voyez *Diastase*). Si l'on mélange le liquide avec de la levure de bière, il entre en fermentation, tout le glucose disparaît, et il reste de la dextrine dans le liquide visqueux.

C'est dans cet état que la dextrine est contenue dans la bière, qui lui doit sa consistance visqueuse.

Le mélange de dextrine et de glucose n'est précipité ni par l'acide gallique, ni par la teinture de noix de galle, ni par l'acétate de plomb basique, ni par l'eau de chaux ou de baryte, et n'est point coloré en bleu par l'iode ; cette réaction le distingue essentiellement de l'amidon.

En traitant ce mélange par de l'alcool de 84 centièmes, où la dextrine pure est insoluble, et où le glucose se dissout

Digitized by Google

aisément, on peut effectuer la séparation de la dextrine d'avec ce dernier. On fait cette opération en précipitant une solution aqueuse et concentrée par de l'alcool, à plusieurs reprises; la dextrine est alors séparée à l'état d'un sirop épais, tandis que le glucose reste en dissolution.

Desséchée dans un courant d'air chaud, la dextrine forme une masse non cristalline d'une densité de 1,25, et qui possède les propriétés physiques de la gomme arabique; mais la dextrine s'en distingue essentiellement par la facilité avec laquelle elle se convertit à chaud en glucose sous l'influence de l'acide sulfurique étendu ou d'un extrait d'orge; de même, elle ne fournit pas d'acide mucique lorsqu'on l'oxide par l'acide nitrique.

La solution de dextrine mélangée avec de la potasse caustique peut être mélangée avec une solution diluée de deutosulfate de cuivre, sans qu'il se forme de précipité. Il se produit un liquide bleu foncé qui, chauffé à 85°, dépose du protoxide de cuivre rouge, en se décolorant. La gomme arabique et les mucilages ne présentent pas ce caractère.

La dextrine se dissout aisément dans l'alcool de 30 p. c., moins bien dans celui de 45 p. c.; elle est insoluble dans l'alcool de 80 p. c. Une solution de dextrine dans l'alcool de 56 p. c., saturée à 24°, dépose, par le refroidissement, de la dextrine hydratée sous la forme d'un sirop. Cette solution n'est pas précipitée par l'acétate de plomb neutre ou basique.

Mais si l'on mélange de l'ammoniaque avec une solution aqueuse de dextrine, et qu'on y ajoute ensuite de l'acétate de plomb basique, il se produit un abondant précipité blanc qui représente une combinaison de dextrine et d'oxide de plomb.

Un mélange d'esprit de bois et d'une solution aqueuse et concentrée de dextrine est aussi précipité par une solution de baryte dans l'esprit de bois. Le précipité est une combinaison de dextrine et de baryte.

Leïocome. — Sous ce nom, on rencontre dans le commerce un produit employé dans les fabriques d'indiennes,

en place de la gomme arabique, pour épaissir les couleurs; c'est de l'amidon rendu soluble dans l'eau froide par une légère torréfaction.

Un bon procédé pour obtenir de la leïocome incolore consiste à humecter 400 parties d'amidon avec un mélange de 20 parties d'eau et de 1 partie d'acide nitrique (de 1,42), à brasser convenablement la masse, à la sécher à l'air et à l'exposer ensuite à une température de 108 à 120°, jusqu'à expulsion complète de tout l'acide nitrique. Maintenue pendant quelque temps à la température de l'eau bouillante, cette masse reste blanche, s'épaissit et devient visqueuse dans l'eau froide, sans s'y dissoudre complétement; mais elle se dissout aisément dans l'eau chaude en donnant un liquide limpide et gélatineux. Si on la dessèche à une température plus élevée, elle devient jaunâtre, et se dissout alors dans l'eau comme la gomme.

L'influence seule d'une température élevée (150°) suffit pour communiquer à l'amidon les propriétés de la dextrine; mais le produit se colore alors en brun clair (Payen). On peut, à l'aide de l'alcool, enlever la matière colorante de la leïocome du commerce; toutefois le résidu n'est pas de la dextrine pure, et renferme toujours encore une certaine quantité d'amidon.

Action de l'iode et du brome sur l'amidon.

La coloration bleue de l'amidon par l'iode a été observée pour la première fois par Gaultier de Claubry; c'est une réaction très sensible qu'on met à profit pour découvrir l'iode. La solution bleue est précipitée par les acides minéraux, ainsi que par l'alcool, qui, employé en grand excès, enlève, surtout à chaud, tout l'iode à la combinaison.

Si l'on dissout de l'iodure de potassium dans le liquide, séparé, à l'aide du filtre, d'un empois très étendu d'eau, et qu'on y ajoute une dissolution de chlore, l'iodure d'amidon se dépose à l'état d'une poudre bleue (Boettger).

On l'obtient sous une forme semblable, en chauffant de

l'empois avec de l'acide hydrochlorique dilué, de manière à former une dissolution limpide que l'on mélange avec une dissolution alcoolique d'iode tant qu'il se forme un précipité. Celui-ci se dissout dans l'eau pure, mais non pas dans l'eau salée ou acide. On le jette sur un filtre, et après l'avoir laissé égoutter, on le lave avec de petites quantités d'eau, jusqu'à ce que le liquide qui passe offre une teinte bleue intense.

Le résidu bleu humide est mis à dessécher sous une cloche au-dessus d'acide sulfurique concentré.

L'iodure d'amidon ainsi obtenu constitue une masse gommeuse, brillante, friable, d'un bleu noir, qui attire l'humidité de l'air et devient gluant. Préparé d'après la méthode précédente, il renferme de l'acide hydrochlorique.

La solution bleu foncé de ce corps se décolore par l'ébullition, mais elle reprend sa couleur bleue par le refroidissement. Cette décoloration est l'effet de la séparation de l'iode, qui se volatilise avec les vapeurs d'eau pendant l'ébullition. Si l'on emploie une solution qui renferme assez d'eau pour que l'iode mis en liberté puisse y rester dissous, le liquide acquiert après le refroidissement sa teinte primitive; mais on peut chasser tout l'iode par une ébullition prolongée, de manière que la couleur ne reparaisse plus. Une addition de teinture d'iode rend alors la liqueur bleue, ce qui prouve que l'amidon n'a éprouvé aucune altération sensible; une partie de l'iode se convertit aussi en acide hydriodique pendant l'ébullition, de sorte que la teinte bleue reparaît aussi par une addition de chlore.

La solution bleue qu'on obtient avec la teinture d'iode et une solution aqueuse d'empois d'amidon se conserve sans altération des années entières; mais la solution bleue qui renferme de l'acide hydrochlorique ou sulfurique se décolore pendant la conservation, soit par une vaporisation partielle de l'iode, soit par la transformation de l'amidon en dextrine.

La solution aqueuse de l'iodure d'amidon est décolorée par l'hydrogène sulfuré, par suite de la formation d'acide hydrio-

dique. Cette décoloration a été mise à profit dans la recherche des quantités d'hydrogène sulfuré renfermées dans les eaux minérales.

L'iode est enlevé à l'iodure d'amidon par l'alcool fort, par tous les alcalis, le chlore, le brome, l'acide sulfureux, l'acide arsénieux et le sublimé corrosif.

Aux rayons solaires, la solution aqueuse de l'iodure d'amidon se décolore très rapidement en produisant de l'acide hydriodique; le chlore, l'acide nitrique, etc., lui rendent sa teinte bleue.

Suivant Lassaigne, l'iodure d'amidon renfermerait 2 atomes d'iode pour 1 atome d'amidon ($C_{10} H_{20} O_{10}$); mais Payen y indique la présence de l'iode libre, et prétend n'avoir jamais obtenu des combinaisons qui continssent plus de 4 p. c. d'iode. L'iodure préparé d'après la méthode indiquée plus haut n'a pas encore été soumis à l'analyse.

Il y a plusieurs moyens de découvrir l'iode dans les eaux minérales. La manière la plus simple consiste à mêler l'eau à essayer avec de l'empois d'amidon, et à y ajouter goutte à goutte de l'acide nitrique; la solution de chlore pourrait aussi être employée, mais il faudrait s'en servir avec beaucoup de précaution, attendu qu'un excès de chlore ferait disparaître la couleur bleue. Souvent on évapore l'eau minérale à siccité, on introduit le résidu dans un flacon muni d'un bouchon et on y verse de l'acide sulfurique concentré; puis on suspend dans le col du flacon une bande de papier sur laquelle on a répandu un peu d'empois, et on abandonne le flacon après l'avoir bien bouché. Dans tous ces procédés, l'apparition d'une teinte bleue est l'indice de la présence des iodures.

Lorsqu'on soupçonne l'acide iodique dans un liquide, on mélange celui-ci avec de l'empois, et l'on y ajoute peu à peu une dissolution d'acide sulfureux

C'est par ces procédés qu'on parvient aisément à découvrir $\frac{1}{40000}$ d'iode dans un liquide.

Une dissolution d'amidon dans l'acide hydrochlorique donne avec le brome un précipité orangé qui se décompose

déjà quand on le dessèche à la température ordinaire, en développant du brome. La coloration que l'amidon occasionne dans les eaux-mères de l'eau de la mer par l'addition d'une solution de chlore, conduisit précisément Balard à la découverte du brome. L'empois d'amidon étant mélangé avec un liquide qui renferme à la fois du brome et de l'iode, il se produit, par le chlore, d'abord une couleur bleue, qui passe bientôt à l'orangé, surtout par une plus forte addition de chlore.

L'amidon ne donne pas de combinaison avec le chlore.

Congénères de l'amidon.

Inuline. — Ce corps a été découvert en 1804 par Funcke; il a été étudié par H. Rose, John, Braconnot, Payen, Waltl, Mulder, et récemment par Parnell et Croockewit.

Croockewit a trouvé que la quantité d'eau contenue dans l'inuline varie avec les méthodes employées pour sa préparation et les plantes d'où on l'extrait (racines de dahlias et d'aunée). Suivant lui, l'inuline extraite des tubercules de dahlias se partage, lorsqu'on la fait bouillir avec de l'eau, en une modification peu soluble, qui, par le refroidissement, se précipite sous forme d'une poudre blanche, et en une modification très soluble, qu'on ne peut obtenir qu'en évaporant la liqueur. L'analyse des combinaisons de ces deux modifications de l'inuline avec l'oxide plombique l'amena aux formules suivantes : $C_{24}\,H_{36}\,O_{18}$, 3 $Pb\,O$, et $C_{24}\,H_{36}\,O_{18}$, 4 $Pb\,O$, pour l'inuline extraite des racines d'aunée; $C_{32}\,H_{48}\,O_{24}$, 3 $Pb\,O$, et $C_{32}\,H_{48}\,O_{24}$, 6 $Pb\,O$, pour celle des racines de dahlias. En décomposant, par l'hydrogène sulfuré, ces combinaisons avec l'oxide de plomb, évaporant la liqueur, et reprenant le résidu avec un peu d'eau froide, on obtient un corps brun-rouge foncé dont la saveur n'est pas douce, et que Croockewit regarde comme une modification de l'acide glucinique, due à l'action de l'oxide de plomb sur l'inuline. La solution d'inuline réduit les sels d'argent et de cuivre, ainsi que l'acétate de plomb en présence de l'ammoniaque (Croockewit).

Digitized by Google

Selon Mulder, l'inuline présente la même composition que l'amidon. Parnell a obtenu deux combinaisons plombiques, dont l'une est $C_{24} H_{42} O_{21} + 5 PbO$, et l'autre $C_{24} H_{36} O_{18} + 3 PbO$; l'inuline séchée à 100° renferme, selon le même chimiste, $C_{24} H_{42} O_{11}$.

L'inuline se rencontre dans la racine d'aunée (*Inula Helenium*), dans les tubercules du dahlia (*Dahlia* ou *Georgina variabilis*, W.), dans les topinambours (*Helianthus tuberosus*), dans la racine de chicorée (*Cichorium Intybus*), et, suivant Waltl, dans la racine de beaucoup de synanthérées, où l'on ne trouve pas d'amidon ordinaire.

Elle s'extrait des tubercules congelés des dahlias ou des autres racines par le même procédé que l'amidon : les racines étant réduites en pulpe, on les place sur un tamis très fin, et l'on y dirige un filet d'eau tant qu'il passe un liquide laiteux. L'inuline se dépose alors; on décante l'eau claire surnageante, on lave le dépôt plusieurs fois avec de nouvelle eau, et l'on répète cette opération jusqu'à ce que l'eau qui surnage la bouillie soit entièrement limpide. On ne peut pas se servir de filtres pour faire les lavages.

Si l'inuline refuse de se déposer, on porte le liquide à l'ébullition, et l'on enlève l'albumine coagulée; elle se dépose alors par le refroidissement.

On peut aussi l'extraire des racines sèches en épuisant celles-ci avec de l'eau bouillante; la décoction ayant été passée toute chaude à travers un linge, on l'évapore à consistance de sirop; l'inuline se sépare alors par le refroidissement du liquide, et peut être purifiée par de nouveaux lavages.

L'inuline se dessèche en une masse blanche et cassante, composée de grains cristallins, ou bien en une poudre ténue, entièrement blanche, qui s'attache aux dents. Chauffée au-dessus du point d'ébullition de l'eau, elle entre en fusion et se convertit, suivant Waltl, en une masse douceâtre et poisseuse, très soluble dans l'eau froide (*pyro-inuline*). A froid, l'acide sulfurique ou nitrique concentré la convertit dans la même substance.

Elle est insipide, insoluble dans l'eau froide, et fort soluble dans l'eau bouillante. La solution est fluide, et n'est point gélatineuse comme celle de l'amidon. Lorsqu'elle est fort diluée, elle ne se trouble pas par le refroidissement; mais l'alcool, qui ne dissout pas l'inuline, la précipite de cette solution.

L'iode ne communique à l'inuline qu'une teinte brune fugitive. L'eau de chaux, la dissolution d'étain, le sel de saturne, la teinture de noix de galle, les protosels de mercure et les sels d'argent n'en précipitent pas la solution. Les alcalis se comportent avec l'inuline comme avec l'amidon.

L'acide sulfurique dilué et bouillant convertit promptement l'inuline en glucose (Waltl); cette transformation s'effectue déjà quand on chauffe légèrement l'inuline seule (Braconnot); le glucose produit éprouve la fermentation spiritueuse quand on le mélange avec de la levûre de bière.

Depuis peu, on a commencé à employer l'inuline comme médicament; elle se rencontre d'ailleurs dans plusieurs plantes médicinales, et est peut-être plus nourrissante que l'amidon, qui est moins soluble dans l'eau.

Lichénine. — $C_{12} H_{20} O_{10}$, d'après Mulder. — Ce corps, découvert par Berzélius, s'obtient en traitant le lichen d'Islande par la potasse pour en extraire la matière amère, et le soumettant ensuite à l'action de l'eau bouillante, etc., comme s'il s'agissait de préparer l'inuline. On obtient ainsi une masse noire ou d'un rouge brun, cohérente, dure et cassante. On la décolore en précipitant par de l'alcool sa solution bouillante (Guérin-Varry). Le précipité, gélatineux, est incolore, et devient jaunâtre par la dessiccation.

C'est un corps insipide qui se gonfle dans l'eau, en donnant une gelée blanche et diaphane. L'eau bouillante le dissout en produisant un liquide visqueux, dont la lichénine se sépare par le refroidissement à l'état gélatineux.

En bouillant au contact de l'air, la solution produit, à la surface, des pellicules insolubles qui se déposent au fond et adhèrent aisément aux vases.

Digitized by Google

Le chlore ne l'altère pas sensiblement. La teinture d'iode ne colore pas la lichénine en dissolution; mais la lichénine en gelée en est colorée en bleu. L'acétate de plomb basique et la teinture de noix de galle précipitent la solution de lichénine.

L'acide sulfurique étendu et bouillant transforme la lichénine en sucre; l'acide nitrique la convertit en acides saccharique et oxalique, sans donner d'acide mucique. Les alcalis agissent sur la lichénine comme sur l'amidon ordinaire.

La lichénine forme la partie essentielle de différentes préparations pharmaceutiques obtenues avec le lichen d'Islande.

Saponine (Seifenkraut-Satzmehl de Trommsdorff). — La décoction de la racine et des feuilles de saponaire (*Saponaria officinalis*) donne, par la concentration jusqu'au tiers, un dépôt que l'on purifie par des lavages à l'eau et à l'alcool. On obtient ainsi une substance blanc-jaunâtre, peu consistante, très friable, non cristalline, sans odeur ni saveur, et qui happe à la langue; elle est insoluble dans l'eau froide et se dissout, avec une teinte jaune, dans 700 parties d'eau bouillante; la solution donne, par l'évaporation, de la saponine non altérée. Les acides décolorent la solution; les alcalis la colorent en jaune verdâtre.

Les sels métalliques et la teinture de noix de galle ne la précipitent point; mais les sels de fer la colorent en brun foncé. L'iode la colore d'abord en vert, puis en bleu. Les acides et les alcalis dissolvent la saponine à chaud. Elle est insoluble dans l'éther et les huiles. Elle se détruit par la chaleur. L'acide nitrique ne la convertit pas en acide oxalique, mais en acide carbazotique.

L'*hordéine* obtenue par Proust, par le lavage de la farine d'orge, n'est, suivant Braconnot et Guibourt, qu'un simple mélange de ligneux et de téguments d'amidon, renfermant aussi un peu de gluten.

Sur la composition de l'amidon et de la dextrine.

L'amidon se rencontre dans les cellules végétales sous la forme de granules brillants, dépourvus de cristallisation; ces granules, à en juger par la manière dont ils se comportent avec l'eau bouillante, se composent de couches concentriques d'une seule et même substance (Fritzsche, Link, Payen, Jacquelain), dont la couche externe n'est point attaquée par l'eau froide.

Lorsqu'on fait agir l'acide nitrique sur la fécule de blé (pour préparer l'acide oxalique), on obtient toujours une très petite quantité d'une matière cireuse, ce qui permet de supposer que la fécule brute renferme des parties semblables à la cire, au caoutchouc ou aux résines, qui empêchent la fécule de se dissoudre dans l'eau froide, et font en sorte qu'elle se gonfle par l'eau bouillante en produisant de l'empois.

En traitant la fécule de pommes de terre par l'alcool, Payen obtint, après avoir chassé ce liquide, $\frac{1}{2000}$ d'une huile butyreuse, renfermant en petite quantité une graisse cristalline. Cette huile a été prise par Payen pour de l'hydrate d'oxyde d'amyle (tom. I, pag. 503); mais c'est là une erreur, car l'esprit de vin ordinaire, contenant une quantité 50 fois plus grande de ce dernier corps, n'en laisse aucune trace après la distillation ou l'évaporation.

C'est sans doute aussi à ces matières étrangères que certaines fécules (celles d'arum et d'iris) doivent leur action particulière sur l'économie animale. Toutes les fécules, quelles qu'elles soient, présentent, à l'état de pureté, après la dessiccation dans le vide à 100°, la même composition $C_{12} H_{20} O_{10}$.

La dextrine pure renferme également les mêmes éléments unis dans les mêmes proportions. L'amidon forme deux combinaisons avec l'oxide de plomb. Le précipité qu'on obtient en mélangeant une solution ammoniacale de sous-acétate de plomb avec une décoction limpide d'amidon, renferme, après la dessiccation dans le vide à 100°, $C_{12} H_{20} O_{10}$

+ 2PbO. Ce précipité perd un équivalent d'eau à 170 ou 180° (PAYEN); mais alors il ne renferme plus d'amidon (MULDER). La dextrine forme deux combinaisons : $C_{12} H_{20} O_{10}$ + PbO et $C_{12} H_{20} O_{10}$ + 2PbO ; cette dernière jaunit à 180° en perdant un atome d'eau.

Lorsqu'on traite successivement par l'eau bouillante, l'alcool, l'éther et l'acide sulfurique étendu, l'empois d'amidon qui s'est décomposé au contact de l'air, on obtient un résidu insoluble, qui se dissout dans une lessive faible de potasse; l'acide sulfurique étendu précipite de la solution une poudre jaune légère. Celle-ci se colore en bleu par la teinture d'iode, et devient noire par la dessiccation à l'air (SAUSSURE).

EINHOF désigne sous le nom de *fibres amylacées* la bouillie qui reste après qu'on a broyé les pommes de terre et extrait la fécule par les lavages. Ces fibres sont diaphanes, se gonflent dans l'eau bouillante comme une gelée, et ne fournissent de l'empois que par une ébullition prolongée. La teinture d'iode les colore en bleu foncé; par la dessiccation elles deviennent grises, dures et cassantes.

En faisant bouillir ces fibres avec de l'eau, VAUQUELIN en a pu extraire $\frac{1}{4}$ ou $\frac{1}{3}$ de ligneux. CLOUET en a retiré aussi, par l'ébullition avec de l'acide sulfurique étendu, $\frac{3}{4}$ de ligneux pur pour 100 parties de pommes de terre. En faisant évaporer la décoction aqueuse de la fibre récemment extraite de ces tubercules, VAUQUELIN obtint une matière gommeuse ou mucilagineuse qui ne se dissolvait que dans l'eau bouillante (pectine ou acide pectique, L. GMELIN) et qui se distinguait de la dextrine en ce qu'elle donnait de l'acide mucique par l'action de l'acide nitrique.

Les carottes et les navets jeunes renferment aussi de la fibre amylacée (pectine?), selon EINHOF.

Une substance semblable à cette fibre amylacée, c'est l'*amyloïde* de SCHLEIDEN, qui constitue, selon ce savant, les cellules des cotylédons de *Scholia latifolia*, *S. speciosa*, *Hymenæa Courbaril*, *Alumana urens*, etc. Si l'on racle les cotylédons de ces plantes, et qu'on les humecte avec une teinture d'iode, les cellules prennent une couleur bleue.

Bouillis avec de l'eau, ils donnent un liquide visqueux, mais non gélatineux, et que la solution aqueuse d'iode colore en jaune doré; la teinture alcoolique d'iode le précipite sous la forme d'une gelée bleue. Le précipité bleu se dissout dans l'eau distillée avec une couleur jaune. (Comme l'alcool de la teinture d'iode précipite en gelée toute espèce de mucilage, et qu'une addition d'eau en sépare l'iode à l'état d'une poudre fine, la présence dans ces cotylédons d'une substance amylacée soluble devient fort douteuse.) Le résidu insoluble, après avoir été bouilli avec de l'eau, se colore encore en bleu par la teinture d'iode.

Le papier se ramollit dans l'acide nitrique moyennement concentré, en devenant gélatineux; la teinture d'iode colore çà et là la masse en bleu (L. Gmelin).

Lorsque, suivant Schleiden, on maintient en ébullition de la raclure de pinastre (*Pinus sylvestris*) avec une lessive de potasse, qu'on sursature ensuite l'alcali par de l'acide sulfurique, et qu'on y ajoute de la teinture d'iode, la raclure se colore en bleu foncé. Le même observateur indique que le coton se convertit en amidon, si on l'abandonne pendant une demi-minute avec de l'acide sulfurique moyennement concentré (3 parties d'acide sulfurique et 1 partie d'eau), et qu'après l'avoir broyé dans un mortier de porcelaine, on y ajoute beaucoup de teinture d'iode. Le coton se colore alors en bleu foncé.

Cette expérience réussit aisément, et le coton acquiert, en effet, dans ces circonstances, la couleur bleue de l'iodure d'amidon; toutefois il ne faudrait pas attacher de prix à cette réaction. La couleur bleue de l'iodure d'amidon provient de l'iode extrêmement divisé, et se développe à peu près comme la couleur pourpre propre à l'or, dans la réduction de certaines solutions de ce métal. L'amidon se comporte avec l'iode comme l'alumine avec les matières colorantes : lorsqu'on fixe d'une manière semblable l'iode à la surface d'un corps, minéral ou organique, celui-ci paraît bleu, attendu que l'iode bien divisé possède lui-même une teinte bleu-violacé.

Digitized by Google

Lorsqu'on humecte du linge avec de l'acide sulfurique concentré, il devient gélatineux, et se colore en bleu par une teinture d'iode. Si on enlève complétement l'acide sulfurique par des lavages, d'abord à l'alcool, puis à l'eau, le résidu ne bleuit plus par une dissolution d'iode dans l'acide acétique. La teinture d'iode ne le rend pas bleu non plus; mais si l'on y ajoute de l'eau, de manière à précipiter l'iode de la teinture sur la fibre gonflée, celle-ci se colore en bleu. La même chose a lieu avec le linge maintenu pendant quelque temps en ébullition avec une lessive de potasse concentrée, jusqu'à ce qu'elle ait pris une teinte jaune-brunâtre; si l'on neutralise ensuite la potasse par de l'acide acétique, qu'on décante le liquide et qu'on humecte le linge avec une teinture d'iode, il devient d'un bleu foncé par l'addition de l'eau.

La matière qui bleuit dans ces circonstances n'est pas le linge, mais un corps particulier, produit par l'action de l'acide sulfurique ou de la potasse, et dont les réactions diffèrent entièrement de celles de la fécule.

Lorsqu'on étend sur une capsule en porcelaine un morceau de linge humecté avec de l'acide sulfurique concentré, celui-ci attire peu à peu l'humidité, et il se rend dans la capsule un liquide incolore, entièrement transparent, très acide, et qui présente les réactions suivantes : abandonné à lui-même, il devient épais et gélatineux, et donne, par l'addition de l'eau, un précipité blanc qui reste entièrement blanc quand on y verse de la teinture d'iode. Mais si on y met d'abord la teinture, et qu'ensuite seulement on y ajoute l'eau, l'iode et le corps blanc se précipitent en même temps, de manière que le précipité est bleu, c'est-à-dire coloré par de l'iode.

Les solutions aqueuses de lichénine et d'inuline ne bleuissent pas par l'iode; toutefois, par leurs réactions chimiques, ces deux corps se rapprochent de l'amidon bien plus que le ligneux. La raison pour laquelle ils ne se colorent pas par l'iode est due évidemment à leur parfaite solubilité dans l'eau, ainsi qu'à cette circonstance que, dans l'état soluble

Digitized by Google

ils ne se combinent pas avec l'iode, tandis que celui-ci se précipite sur les flocons gonflés de l'amidon. D'un autre côté, la gelée diaphane de la lichénine se colore aussi en bleu par la teinture d'iode.

GOMMES.

On confondait autrefois sous le nom de *gommes* des exsudations végétales très diverses, qui n'avaient de commun que l'aspect physique. De nouvelles recherches ont permis de définir les gommes d'une manière plus précise, et aujourd'hui on appelle ainsi des substances solides, incristallisables, transparentes ou diaphanes, incolores, sans saveur ni odeur, d'une cassure conchoïde, et insolubles dans l'éther, l'alcool, les huiles grasses et les huiles essentielles.

Des différences de solubilité dans l'eau froide conduisent à subdiviser ces corps en : 1) gommes solubles dans l'eau froide (arabine, mucilage), et en : 2) gommes qui ne font que se gonfler dans l'eau froide (bassorine, cérasine, pectine).

Toutes ces gommes partagent la propriété de fournir, entre autres produits, de l'acide mucique, lorsqu'on les soumet à l'action de l'acide nitrique; on sait d'ailleurs que la lactine ou sucre de lait offre aussi cette propriété.

Quant à leur composition, la cérasine renferme du carbone, ainsi que de l'hydrogène et de l'oxigène, dans les proportions de l'eau; le mucilage, la bassorine et la pectine renferment une quantité d'oxigène plus forte que celle qui correspondrait à ce rapport.

Arabine.

Elle se rencontre assez pure dans la gomme arabique et la gomme du Sénégal, qui exsude de plusieurs espèces d'acacia, telles que : *A. tortilis*, *Sejal*, *Ehrenbergi*, *vera*, *arabica*, *Sénégal*, etc., sous la forme d'un suc qui durcit à l'air.

Nous parlerons plus tard de sa composition.

Digitized by Google

La gomme arabique est dure et d'une densité de 1,3 à 1,4; ses faces de cassure sont brillantes et conchoïdes. Sa saveur est fade, légèrement douceâtre; elle fond dans la bouche et s'attache fortement aux dents A l'état pur, elle est transparente et incolore; les qualités inférieures sont jaunes ou brunes; on peut les décolorer rapidement en chauffant leur solution aqueuse avec très peu de chlore.

Séchée à l'air, la gomme arabique renferme près de 16 parties d'eau, qu'elle perd peu à peu par la dessiccation au bain-marie. Elle contient en outre 3 p. c. de sels.

L'arabine pure est incolore, entièrement insipide, infusible; toutefois, à 182° cent., elle se ramollit, se laisse tirer en fils, et se détruit à une chaleur plus élevée.

Elle est fort soluble dans l'eau froide, et donne, avec peu d'eau, un mucilage très gluant.

La solution de 1 partie de gomme arabique dans 3 parties d'eau a une consistance sirupeuse. Lorsqu'on la broie avec $\frac{1}{4}$ p. de borax, elle se prend en une masse épaisse et gélatineuse; la solution de sucre, les acides et le tartrate de potasse lui rendent sa consistance primitive. D'autres borates alcalins produisent un effet semblable.

La potasse caustique coagule la solution de gomme; un excès de ce réactif lui rend sa limpidité; l'alcool précipite la combinaison à l'état caillebotteux; l'eau la dissout aisément. Le verre soluble trouble la solution aqueuse, et la précipite au bout de quelque temps en flocons jaunes et épais, ou détermine la formation d'un coagulum jaune et gélatineux. Le précipité est soluble dans un excès de potasse caustique. Le sous-acétate de plomb précipite la combinaison en flocons blancs, copieux; l'acétate neutre ne la précipite pas. Le protonitrate de mercure la précipite en blanc.

Si l'on ajoute du deutosulfate de cuivre à une solution de gomme rendue alcaline par un peu de potasse, il se produit un précipité bleu qu'on peut chauffer à l'ébullition dans le liquide, sans qu'il noircisse. (Voyez les *réactions de la dextrine*, p. 10.)

L'alcool concentré précipite la solution de gomme en flo-

Digitized by Google

cons blancs et caillebotteux; l'infusion de noix de galle n'y occasionne aucune altération.

La gomme n'est pas susceptible d'éprouver la fermentation spiritueuse.

Une solution de gomme diluée se couvre de moisissures à l'air, en acquérant une réaction acide.

Suivant Brugnatelli, Biot et Persoz, la gomme se convertit complétement en sucre de raisin fermentescible, si l'on maintient pendant quelque temps à une température de 96° une solution de 798 parties de gomme dissoute dans 1724 parties d'eau qui ont été mélangées avec 150 parties d'acide sulfurique concentré étendu de 200 parties d'eau.

Suivant les expériences de Vauquelin et Simonin, l'action du chlore gazeux sur une solution de gomme détermine la production d'un acide particulier (selon Vauquelin, ce serait de l'acide citrique); d'autres chimistes ne l'ont pas pu obtenir.

La gomme arabique et celle du Sénégal donnent ordinairement 2 ou 3 p. c. d'une cendre blanche, renfermant toujours de la chaux.

Mucilage.

On le rencontre dans plusieurs parties végétales, surtout dans la graine de *Plantago Psyllium*, *Linum usitatissimum*, *Pyrus Cydonia*, dans les borraginées et les malvacées (guimauve, mauve, etc.), dans la graine de *Trigonella Fœnum græcum*, etc.

On extrait le mucilage de ces plantes en les faisant macérer dans l'eau froide ou en les mettant en infusion dans l'eau bouillante, et traitant l'extrait par de l'alcool qui précipite le mucilage.

Le mucilage se distingue de la gomme ordinaire en ce qu'il n'est pas aussi transparent, et qu'il est moins cassant à l'état sec. Il se dissout également dans l'eau froide, mais sa solution est moins claire et moins filante; 1 partie de pepins de coings rend sirupeuses 48 parties d'eau. Cette solution est

souvent précipitée par des acides et par des sels qui n'occasionnent aucun changement dans la solution de gomme, tels que l'alun, la solution d'étain, le sel de saturne; d'un autre côté, elle ne précipite pas le verre soluble; la solution de borax ne l'épaissit pas non plus.

A une température élevée, le mucilage se comporte comme la gomme ordinaire. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique, et en partie en acides mucique et nitro-picrique.

Les mucilages s'emploient souvent en médecine.

Ce qu'on appelle mucilage dans les racines de plusieurs malvacées et borraginées, telles que *Althea*, *Symphitum*, et beaucoup d'autres, n'est, d'après les recherches de Schmidt, faites au laboratoire de Giesen, qu'une agglomération d'une infinité de granules de fécule homogènes et arrondis, dont le diamètre varie de 0,015 et 0,008 de pouce, et qui se trouvent répandus dans l'intérieur de cellules. L'iode les bleuit; si on les examine au microscope pendant qu'on les chauffe avec de l'acide sulfurique étendu ou avec une lessive faible de de potasse, on les voit disparaître; en un mot, ces granules présentent tous les caractères de l'amidon.

Quand on chauffe à 80 ou 90° ce prétendu mucilage avec de l'acide sulfurique étendu, la fécule se change en glucose; la substance qui résiste à son action est colorée en jaune par l'iode; elle est insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis : c'est de la cellulose ou fibre ligneuse. L'un et l'autre, traités par l'acide nitrique, se changent en acide oxalique, sans donner trace d'acide mucique.

Le prétendu mucilage de la graine de plusieurs labiées, linées et plantaginées, telles que *Salvia verticillata*, *Linum usitatissimum* et autres, n'est qu'un épithélium gonflé, formé de cellules incolores, où l'on ne distingue pas de granules de fécule, ni d'autres substances hétérogènes. Si on délaie ces graines dans l'eau et qu'on les observe ensuite au microscope, on les voit absorber ce liquide; leurs cellules se gonflent d'abord, puis le tissu cellulaire lui-même, jusqu'à ce que l'un et l'autre aient pris assez d'eau pour qu'on cesse de les distinguer. Lorsqu'on les met en digestion, entre

80 et 100°, avec de l'acide sulfurique étendu, elles s'y dissolvent entièrement; la solution contient de l'acide phosphorique, de l'acide sulfurique, du sulfate de chaux et du glucose. Ce dernier est capable de se changer tout entier, par la fermentation, en alcool et en acide carbonique.

Ces différents mucilages donnent des cendres composées essentiellement de carbonate et de phosphate de chaux; quelquefois elles contiennent aussi de la magnésie, de la potasse et de l'oxide de fer. Traités par l'acide nitrique, ces mucilages donnent de l'acide oxalique et une petite quantité d'acide mucique.

On sait que plusieurs de ces gommes et mucilages s'épaississent avec de la magnésie ou du borax. La même chose a lieu lorsqu'on ajoute à une solution de gomme ou de dextrine une solution aussi neutre que possible de phosphate de chaux dans l'acide hydrochlorique ou l'acide acétique : or, comme le phosphate de chaux constitue une partie des cendres de ces substances, il est bien possible que ce soit à lui qu'elles doivent leur consistance.

La transformation totale des mucilages en sucre, sous l'influence de l'acide sulfurique étendu, prouve qu'il faut les ranger parmi les hydrates de carbone.

D'après les faits que nous venons d'exposer, il est probable que ce qu'on appelle mucilage végétal est une combinaison d'un hydrate de carbone semblable à la fécule avec une certaine quantité de phosphate de chaux et d'un sel de chaux végétal, dont les proportions relatives déterminent les différences physiques des mucilages.

Tous les prétendus mucilages dont nous venons de parler produisent du sucre quand on les met en digestion entre 30 et 33° avec la membrane de l'estomac ou du duodénum. Ils sont tous non azotés.

Le mucilage des graines de lin se prépare en agitant ces graines avec de petites portions d'eau distillée froide; la solution filtrée aussitôt, soumise à l'ébullition pour en éloigner l'albumine, évaporée à une douce chaleur au tiers de son volume primitif, puis précipitée par l'alcool, donne du

Digitized by Google

mucilage pur. Il est bien difficile, pour ne pas dire absolument impossible, de le séparer des sels de chaux qu'il contient, parce qu'ils sont précipités avec lui par l'alcool, et qu'on ne peut se servir pour cela des acides, sans donner naissance à une certaine quantité de sucre; c'est ce qui fait qu'il laisse une très forte proportion (11,05 p. c.) de cendres.

	I.		II.		III.
Carbone. .	44,718	—	44,643	—	44,680
Hydrogène	5,836	—	5,915	—	5,867
Oxigène. .	49,446	—	49,642	—	49,453

La formule $C_{12} H_{20} O_{10}$ demande $C_{12} = 44,724$
$H_{20} = 6,142$
$O_{10} = 49,134$

Le mucilage de graine de lin contient le sel de chaux d'un acide organique que je n'ai pu jusqu'ici obtenir ni en assez grande quantité ni assez pur pour l'analyser. M. Meyer prétend y avoir trouvé une forte proportion d'acide malique. Quoi qu'il en soit, la présence de cet acide explique facilement la perte d'hydrogène.

L'analyse de ses combinaisons basiques avec l'oxide de plomb ne permet d'en tirer aucune conclusion, puisque, d'après ce que nous venons de voir, il est impossible de les obtenir pures. En échange, la transformation du mucilage en sucre nous permet de prononcer avec certitude sur la nature de cette substance.

Bassorine.

Cette matière, qui forme la partie essentielle du salep, ainsi que de la gomme de Bassora et adragante (d'*Astragallus creticus*, etc.), a été examinée pour la première fois par Vauquelin et par Bucholz.

La gomme adragante renferme des granules d'amidon qu'on peut facilement reconnaître au microscope; la teinture

Digitized by Google

d'iode colore en bleu foncé l'infusion de cette gomme, faite à l'eau bouillante. Le mucilage de salep, préparé à l'eau froide, et la partie insoluble qui reste, se colorent également en bleu par la teinture d'iode.

La bassorine est une substance incolore qui ressemble beaucoup à la gomme ordinaire; mais elle n'est pas aussi transparente; elle est sans odeur ni saveur, se réduit difficilement en poudre, et ne fait que se ramollir sur la langue, sans fondre, et en formant une masse visqueuse.

Elle se ramollit dans l'eau froide, et se gonfle beaucoup en prenant jusqu'à 50 fois son volume, et en formant une gelée transparente et épaisse sans s'y dissoudre; l'eau bouillante ne la dissout pas non plus d'une manière complète; les alcalis purs forment avec elle une solution claire; le verre soluble la dissout également.

Guérin désigne sous le nom de *cérasine* une substance fort semblable à la bassorine, et qui exsude des cerisiers, des pruniers et des amandiers. Si l'on met la gomme de ces arbres en digestion avec 400 parties d'eau de 20°, il s'y dissout une matière gommeuse semblable à l'arabine, tandis qu'il reste une masse gonflée (s'élevant à 25 p. c. si l'on emploie la gomme du cerisier) qui représente la cérasine. Celle-ci se distingue de la bassorine en ce qu'elle est plus transparente et qu'elle se réduit plus aisément en poudre; elle se gonfle mieux dans l'eau, et le mucilage présente moins de viscosité que celui de la gomme arabique. Soumise à une ébullition prolongée, cette matière finit par se convertir en arabine.

La partie de la gomme de cerisier soluble dans l'eau froide donne avec le chlorure d'étain une gelée compacte; le persulfate de fer ne la précipite pas; le sous-acétate de plomb ne la précipite qu'après vingt-quatre heures de contact.

Les sucs végétaux sucrés (de carottes, de betteraves, etc.), abandonnés à une température élevée, éprouvent une espèce de fermentation qui fait disparaître la plus grande partie du suc qu'ils renferment. Le sucre y est alors remplacé par de l'acide lactique, par de la mannite, ainsi que par une matière

Digitized by Google

de consistance visqueuse. Le mélange étant évaporé à siccité et purifié, à l'aide de l'alcool, de tout acide lactique et mannite, il reste une substance semblable à l'arabine, et qui, comme celle-ci, donne avec l'eau une solution visqueuse. Cette substance présente aussi la composition de l'arabine (Kircher).

Une semblable gomme se produit dans l'altération du jus de la canne à sucre; mais elle se distingue, suivant Vauquelin, des gommes précédentes en ce qu'elle ne donne pas d'acide mucique par l'acide nitrique.

Les matières désignées par Brandes sous les noms de *phyteumacolla* et de *pseudotoxine* sont aussi de nature gommeuse, et se rencontrent dans la partie aqueuse de la plupart des extraits de plantes; elles sont toujours colorées en brun, et renferment de l'azote.

Ce qu'on appelle bassorine du salep n'est pas autre chose, d'après M. Schmidt, que des grains de fécule gonflés, ne différant en rien des autres espèces de fécule. L'acide sulfurique étendu les transforme en sucre, de même aussi que la digestion entre 30 et 33° avec la muqueuse intestinale du veau. Le résidu laissé par les bulbes traités par l'acide sulfurique étendu est formé de tissu cellulaire insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis. Toutes ces réactions sont faciles à observer au microscope, et les analyses qui suivent les expliquent de la manière la plus satisfaisante.

L'analyse des tubercules de salep donne pour leur composition :

	I.		II.
Carbone. .	45,167	—	44,956
Hydrogène	6,336	—	6,319
Oxigène. .	48,497	—	48,725

Cette substance contient donc l'hydrogène et l'oxigène dans les mêmes proportions que l'eau. Elle se divise en :

a. Sucre *b*. Résidu.

Le premier se décompose en entier quand on le fait fermenter; c'est donc du sucre de raisin, $C_{12} H_{24} O_{12}$.

Digitized by Google

Le résidu, après avoir été traité avec une solution très étendue de potasse caustique pour lui enlever quelques traces d'albumine, fournit à l'analyse les nombres suivants :

	Trouvé. I.		Trouvé. II.		Calculé, pour la formule $C_{12} H_{18} O_9$
Carbone. .	47,199	—	47,277	—	47,341
Hydrogène	6,097	—	5,945	—	5,851
Oxigène. .	46,704	—	46,778	—	46,848

Lorsqu'on chauffe du salep pulvérisé avec de l'eau et de l'acide sulfurique étendu, mais pas assez longtemps pour qu'il se transforme totalement en sucre, qu'on filtre et qu'on verse de l'alcool dans la liqueur filtrée, on obtient un précipité blanc et floconneux analogue à la gomme ou à la dextrine. Voici les résultats qu'il donne à l'analyse :

	I.		II.		Calcul $C_{11} H_{10} O_{10}$
Carbone. .	44,675	—	44,568	—	44,724
Hydrogène	6,274	—	6,242	—	6,142
Oxigène. .	48,906	—	49,040	—	49,134

Ces analyses prouvent que cette substance appartient au groupe des fécules, et qu'elle est analogue à la dextrine.

En conséquence, il n'y a pas de bassorine dans le salep.

On ne connaît pour ainsi dire rien sur la formation de la gomme adragante; son étude serait d'autant plus intéressante que, se rapprochant par ses propriétés du salep, elle passe pour contenir aussi de la bassorine.

Le microscope ne fait connaître que peu de chose sur sa nature ; cependant il permet d'y distinguer çà et là quelques petits grains de fécule que l'iode bleuit. Quelques morceaux bien purs, réduits en poudre, ont donné à l'analyse :

	En centièmes. I.		En centièmes. II.
Carbone. .	46,362	—	46,132
Hydrogène	5,967	—	6,055
Oxigène. .	47,671	—	47,813

On voit que l'hydrogène et l'oxigène s'y trouvent dans les proportions nécessaires pour former l'eau.

Cette prétendue bassorine, gonflée dans l'eau, se dissout tout entière quand on la fait digérer entre 80 et 100°, avec de l'acide sulfurique étendu. Elle se divise alors en :

a. Sucre de raisin. *b*. Résidu.

Le premier est facile à reconnaître à sa propriété de fermenter, à la forme caractéristique de sa combinaison avec le sel marin, à son goût, et à sa réaction sur les sels de cuivre, en présence des alcalis.

La composition du résidu est la même que celle du résidu obtenu avec le salep.

Il est probable que les gommes de Bassora, de cerisier et d'autres encore, donneraient les mêmes résultats.

Certains lichens et algues, tels que *Sphærococcus crispus* (Agardh), et *Cetraria islandica* (Acharius), bouillis avec de l'eau, s'y dissolvent, le premier complétement, le second en laissant un résidu insoluble dans l'eau, les acides étendus et les alcalis. La solution se prend en une gelée épaisse qui, traitée, comme nous l'avons dit plus haut, par l'acide sulfurique étendu, s'y dissout entièrement, et forme avec lui une solution limpide dans laquelle on trouve du sucre de raisin. Les cendres de tous les deux contiennent des sels de chaux; leur solution dans l'acide sulfurique renferme, outre cet acide, du sucre, du sulfate de chaux et un acide organique. Depuis longtemps on a signalé la présence de l'acide fumarique dans le *Cetraria* (Schmidt).

Pectine.

La propriété que possède le suc des pommes, des groseilles, des cerises, etc., cuites avec du sucre, de se prendre en gelée à un certain point de concentration, conduisit Braconnot à étudier la composition de ces fruits. Il parvint à isoler la substance à laquelle ils doivent cette propriété, et

Digitized by Google

lui donna le nom de *pectine*, du grec πηκτις, qui signifie coagulum.

Si l'on porte à l'ébullition le suc des fruits charnus, et qu'après l'avoir filtré on le mélange avec de l'alcool, il se prend en une gelée incolore, tantôt immédiatement, tantôt seulement après quelques jours. On obtient une pectine plus pure en reprenant la gelée avec de l'eau, précipitant à plusieurs reprises avec de l'alcool, et lavant le coagulum avec ce liquide.

La pectine est semi-transparente, et ressemble à la colle de poisson quand elle a été desséchée en plaques minces; au contact de l'eau, elle se gonfle en une gelée sans s'y dissoudre complétement (Braconnot). La pectine extraite des poires, et desséchée à 100°, a l'aspect de la cellulose; sa teinte est légèrement rosée; elle forme, avec l'eau, une solution limpide, ne fournissant pas de gelée lorsqu'on la traite par les acides ou les alcalis, mais bien lorsqu'on y ajoute de l'alcool (Chodnew). Bouillie avec de l'acide nitrique, elle donne de l'acide oxalique et de l'acide mucique, c'est-à-dire les mêmes produits que fournit la gomme et le mucilage.

Par la combustion, elle donne toujours une certaine quantité de cendres, composées de carbonates et de phosphates calcaires. Trois échantillons de pectine extraite des poires laissèrent, après la combustion, 8,76 — 8,5 et 8,93 p. c. de cendres composées de chaux (à peu près 2,5 p. c.), magnésie, oxide de fer, acide sulfurique, acide phosphorique, chlore, et probablement encore de quelques autres substances (Chodnew).

Au contact des bases alcalines, elle se convertit en acide pectique. Elle ne se transforme pas en sucre par une ébullition prolongée avec les acides (Frémy). Deux combustions de la pectine extraite des poires, faites avec le chromate de plomb et le chlorate de potasse, donnèrent, déduction faite des cendres, les résultats suivants :

Digitized by Google

	I.		II.
Carbone	46,26	—	46,58
Hydrogène	5,44	—	5,56
Oxigène	48,30	—	47,86
	100,00		100,00 (Chodnew).

Acide pectique. — Il a été découvert en 1825 par Braconnot. Il est assez répandu dans le règne végétal, et se rencontre dans beaucoup de racines (pommes de terre, carottes, céleri, ognons, pivoine, patience, navets, scorsonères); dans les tiges et les feuilles des plantes herbacées, dans l'écorce des arbres, etc. Suivant Braconnot, il ne se rencontre pas tout formé dans les fruits, tels que les pommes, les poires, les prunes, les groseilles, les citrouilles, etc.; mais on l'obtient par l'action des alcalis sur la pectine de ces fruits.

On prépare l'acide pectique en traitant les parties végétales par de l'eau légèrement alcaline, et décomposant les solutions par un acide. Si l'on emploie, par exemple, des carottes, on les râpe, on exprime la pulpe, et on lave le résidu avec de l'eau distillée pure (surtout exempte de chaux), jusqu'à ce que les eaux de lavage ne soient plus colorées; puis on prend, pour 50 parties du résidu exprimé, 300 parties d'eau et 1 partie de potasse caustique (Vauquelin emploie une quantité double de carbonate de potasse); on fait bouillir pendant un quart d'heure, et, après avoir filtré à chaud, on exprime le résidu. La partie filtrée se prend en gelée par le refroidissement. On précipite l'acide pectique par un acide (acide hydrochlorique), ou, ce qui vaut encore mieux, on mélange le pectate de potasse avec une solution étendue de chlorure de calcium, tant qu'il se forme un précipité. La gelée ayant été lavée à l'eau froide, on la chauffe avec un peu d'eau, on y ajoute un peu d'acide hydrochlorique pour dissoudre la chaux et la fécule, et, après avoir soumis le résidu à de nouveaux lavages à l'eau froide, on le dessèche à une douce chaleur.

Vauquelin précipite avec du chlorure de baryum, décom-

Digitized by Google

pose le précipité, après l'avoir lavé, par un excès d'acide sulfurique, mélange le liquide avec de la potasse caustique, et décompose le pectate de potasse par de l'acide hydrochlorique, etc.

L'acide pectique préparé avec des raves, précipité par l'acide nitrique étendu, ensuite lavé avec cet acide étendu, puis avec de l'eau, et enfin avec de l'alcool, présente, après avoir été desséché, la même texture cellulaire que la pectine. Il se laisse assez facilement réduire en poudre; il est tout-à-fait insoluble dans l'eau, tant avant qu'après avoir été desséché; en échange, il est très soluble dans les alcalis (Chodnew).

L'acide pectique se présente, à l'état sec, en lamelles transparentes; il est à peine soluble dans l'eau froide, et ne s'y gonfle que fort peu; il s'y dissout un peu à chaud. Précipité de ses combinaisons avec les alcalis, il constitue une gelée incolore et transparente, qui offre une saveur aigrelette, rougit le tournesol, et est alors plus soluble dans l'eau bouillante. Les acides, la plupart des sels, l'alcool, le sucre, etc., le précipitent sous forme de gelée.

Une dissolution d'acide pectique dans une lessive faible de potasse perd, par une ébullition prolongée, la propriété de précipiter en gelée par les acides; il se produit alors un nouvel acide, auquel Frémy a donné le nom d'*acide métapectique*.

Les alcalis caustiques, employés en excès, convertissent à chaud l'acide pectique en acide oxalique (Vauquelin).

En se combinant avec les bases, l'acide pectique produit des *pectates*. Ces combinaisons se dissolvent aisément à chaud dans les alcalis aqueux. Les solutions ont une saveur fade, non alcaline, et sont neutres. L'acide pectique expulse même l'acide carbonique des carbonates alcalins; l'alcool gélatinise la solution, et même un excès de potasse ou de soude la coagule, de sorte qu'il faut avoir soin de ne pas employer un excès de ces alcalis dans la préparation des pectactes. L'ammoniaque ne gélatinise pas la solution.

Les pectates alcalins, lorsqu'ils sont purs, se dessèchent

Digitized by Google

en une masse gommeuse, qui se dissout sans altération dans l'eau froide. Avec les sels terreux ou métalliques, ils donnent des précipités insolubles et gélatineux, sauf avec le sublimé corrosif (Chodnew).

Tous les pectates constituent, lorsqu'ils sont purs, des gelées transparentes ; les uns sont incolores, tandis que les autres conservent la couleur de l'oxide qui leur sert de base. Après avoir été exprimés et desséchés, tous les pectates présentent une texture cellulaire (Chodnew).

L'acide pectique présente en général une grande affinité pour les oxides des métaux pesants, et en particulier pour les oxides de plomb et de cuivre.

Lorsqu'on fait bouillir l'acide pectique avec de l'acide sulfurique concentré, il paraît se transformer en sucre (Chodnew).

Acide métapectique. — Si l'on maintient en ébullition une solution d'acide pectique fort étendue et contenant un léger excès de potasse caustique, jusqu'à ce qu'elle ne gélatinise plus par les acides, et qu'après l'avoir neutralisée par de l'acide acétique on la mélange avec de l'acétate de plomb, on obtient un précipité blanc de métapectate de plomb, qui fournit l'acide métapectique, quand on le traite par l'hydrogène sulfuré (Frémy).

Cet acide se forme aussi par l'ébullition prolongée avec l'acide sulfurique étendu, jusqu'à dissolution complète. La liqueur étant neutralisée par du carbonate de baryte, il y reste du métapectate de baryte en dissolution, d'où l'on peut extraire l'acide métapectique, en précipitant la baryte par de l'acide sulfurique (Frémy).

L'acide métapectique est soluble dans l'eau ; à l'état sec, il est déliquescent ; sa saveur est franchement acide ; avec toutes les bases alcalines, il forme des sels solubles et incristallisables.

Frémy a fait plusieurs observations intéressantes sur la formation de la pectine. Les groseilles non mûres, broyées avec de l'eau et complétement lavées à l'eau pure, ne cèdent rien de soluble à l'eau bouillante. Mais si le liquide a été

Digitized by Google

aiguisé par un peu d'acide tartrique, malique ou sulfurique, il acquiert, par une ébullition prolongée, une consistance très visqueuse, provenant de la formation d'une quantité considérable de pectine.

Les cellules de ces fruits paraissent, d'après cela, contenir une substance qui présente les mêmes rapports avec la pectine que ceux qui existent entre l'amidon et la fibre amylacée de la pomme de terre.

D'ailleurs dans toutes les expériences qui ont été faites sur la pectine et l'acide pectique, on a perdu de vue que la pulpe des pommes aigres et surtout des carottes renferme, après les lavages, des quantités considérables d'amidon, qui est nécessairement resté mélangé avec la pectine soumise à l'analyse.

Sur la composition de l'arabine, du mucilage, de la bassorine et de la pectine.

Arabine. — Suivant les expériences de Gay-Lussac et Thénard, de Gorbel et de Berzélius, l'arabine séchée à 100° renferme exactement $C_{12}\ H_{22}\ O_{11}$. Cette formule est identique avec celle du sucre de canne.

Selon Guérin et Mulder, la gomme arabique et la gomme de Bassora perdent encore 1 atome d'eau quand on les chauffe à 130°, de sorte que leur composition devient alors $C_{12}\ H_{20}\ O_{10}$. Cette composition se retrouve aussi dans le précipité plombique (Mulder).

D'après Péligot, le précipité plombique séché à 180° serait composé d'après la formule $C_{12}\ H_{18}\ O_9 + 2\ Pb\ O$; mais, d'après les observations de Mulder, il renfermerait une gomme altérée par la chaleur.

Mucilage. — Le mucilage extrait du *Lichen Carragheen*, de la graine de lin, des pepins de coings, des racines de guimauve ou de grande consoude, et du salep, donne, avec le sous-acétate de plomb, des précipités qui ont été examinés par Mulder.

Voici la composition de la substance organique combinée

avec l'oxide de plomb (d'après l'ancien poids atomique du carbone).

Mucilage de

	(a) lichen carragh.	(b) pep. de coings.	(c) graine de lin.	(d) racine de guimauve.
Carbone...	45,17	45,43	45,93	46,00
Hydrogène.	4,88	5,12	5,23	4,96
Oxigène...	49,95	49,45	48,84	49,04

La combinaison plombique de (*b*) contenait 57,83 oxide de plomb; celle de (*c*) 59,77, de (*d*) 75,4, du mucilage de consoude 63,02, et du salep 55,51.

Bassorine. — Les analyses faites par Mulder sur ces combinaisons plombiques tendent à faire rejeter l'existence de l'arabine dans la gomme adragante. Le mucilage obtenu avec quatre infusions aqueuses, faites successivement, a fourni, avec le sous-acétate de plomb, quatre combinaisons renfermant la même substance organique :

	I.	II.	III.	IV.
Carbone...	45,14	45,10	44,80	44,78
Hydrogène.	5,35	5,10	5,30	5,21
Oxigène...	49,51	49,80	49,90	50,01

Ces analyses paraissent prouver que les substances désignées sous le nom de bassorine et de mucilage renferment une quantité d'oxigène plus grande que celle qu'il faudrait pour donner de l'eau avec l'hydrogène contenu dans ces mêmes matières; mais les résultats récents de Schmidt sont en contradiction avec cette supposition. Comme ces substances sont tranformées en sucre de raisin par l'action de l'acide sulfurique, il faut bien en conclure qu'elles contiennent l'hydrogène et l'oxigène dans le rapport de l'eau.

Pectine et acide pectique. — Suivant les expériences de Regnault, l'acide pectique préparé avec les navets donne des précipités d'une composition variable, quand on le mélange, à l'état de sel ammoniacal, avec les sels d'argent. L'une de ces combinaisons, renfermant de 40,4 à 41 p. c.

d'oxide d'argent, conduit, pour la matière organique, à la composition suivante :

Formule de l'acide pectique renfermé dans le sel d'argent, suivant Regnault.

	Calcul.	Analyses.	
C_{12}	45,77	44,012	43,655
H_{14}	4,36	4,695	4,626
O_{10}	49,87	51,293	51,719

L'acide pectique, préparé comme nous l'avons dit page 34, laisse 0,49 p. c. de cendres. Chodnew a fait deux combustions qui, abstraction faite des cendres, donnent en centièmes :

	I.	II.
Carbone .	42,37	42,60
Hydrogène	5,30	5,29
Oxigène. .	52,33	52,11
	100,00	100,00

Cette composition a été confirmée par l'analyse de plusieurs des combinaisons de l'acide pectique.

Composition de l'acide pectique séché à 140°, d'après Regnault.

	Calcul.	Analyse.
C_{12}	43,32	43,21
H_{16}	4,72	4,71
O_{11}	51,96	52,08

L'acide pectique extrait des carottes a été examiné par Mulder ; il présente la même composition à l'état libre qu'en combinaison saline. Voici les résultats de ces analyses :

	Calcul.	Acide libre.	Acide dans le sel de plomb.	Acide dans le sel de cuivre.
C_{12}	45,47	45,473	45,808	45,345
H_{16}	4,95	5,270	5,150	5,214
O_{10}	49,58	49,257	49,142	49,441

La pulpe des carottes renferme, dans les cellules non

déchirées, de l'amidon, qui se dissout quand on la traite par une lessive de potasse, et qui passe dans tous les pectates. C'est ce qui explique peut-être la plus forte proportion d'hydrogène. La même chose doit se dire de l'acide pectique obtenu avec les pommes.

Les pommes aigres ont fourni à MULDER un acide pectique laissant 9,33 p. c. de cendres (chaux); celui des pommes douces a donné, par l'incinération, 5,91 chaux; celui des navets 3,32 chaux, et celui des carottes 4,17 cendres.

Les nouvelles expériences de FRÉMY n'ont pas levé les doutes qui existent sur la véritable composition de la pectine et de l'acide pectique.

Une solution de pectine lui a donné, par l'acétate de plomb, des précipités renfermant des quantités variables d'oxide de plomb. L'un de ces précipités (avec 49,5 p. c. d'oxide de plomb) renfermait $C_{24}\ H_{34}\ O_{22} + 3\ PbO$; un autre contenait 15,6 à 16,5 p. c., et un troisième 22,8 p. c. d'oxide de plomb.

Selon FRÉMY, la solution aqueuse de la pectine ne produit d'abord pas de précipité dans les sels de plomb; mais, abandonnée pendant quelque temps, elle occasionne dans l'acétate de plomb un précipité blanc dont la proportion de plomb est plus grande si la solution de pectine a été d'abord maintenue en ébullition.

Le pectate d'argent analysé par FRÉMY (avec 36,8 p. c. d'oxide d'argent) est représenté par la formule $C_{14}\ H_{20}\ O_{13} + AgO$. Un sel de plomb du même acide (avec 30,5 p. c. de plomb) renfermait $C_{18}\ H_{26}\ O_{16} + PbO$, un autre (avec 41,9 p. c. oxide de plomb) contenait $C_{11}\ H_{14}\ O_{10} + PbO$ *.

La formule empirique qu'on déduit de ces combinaisons pour la matière organique est, suivant FRÉMY, $C_{12}\ H_{17}\ O_{11}$; cette formule ne diffère de celle de REGNAULT que par 1 atome d'hydrogène; le même chimiste représente l'acide métapectique par la même formule empirique que l'acide pectique;

* FROMBERG a fait plusieurs analyses de l'acide pectique qui lui ont donné plus de carbone que n'avait obtenu FRÉMY, et qui conduisent à la formule $C_{11}\ H_{16}\ O_{10}$. C. G.

un métapectate de plomb a été trouvé composé d'après la formule $C_{18} H_{26} O_{16} + 2 PbO$, un autre renfermait $C_{10} H_{18} O_{11} + 2 PbO$. Frémy fait observer dans une note que plusieurs analyses, faites sur des combinaisons de pectine et d'acide métapectique avec l'oxide de plomb, lui ont donné moins d'hydrogène (4,4 p. c., au lieu de 5,1 — 5,2), ce qui s'accorde avec les analyses de Regnault.

Les analyses de Chodnew diffèrent de celles de Frémy et Regnault. Les formules des combinaisons qu'il a examinées sont les suivantes :

Acide pectique	$C_{28} H_{36} O_{24} + 2 aq$
Sel de baryte	$C_{28} H_{36} O_{24} + 2 Ba O + 2 aq$
A 200°	$C_{28} H_{36} O_{24} + 2 Ba O$
Sel de chaux	$C_{28} H_{36} O_{24} + 2 Ca O + 2 aq$
A 200°	$C_{28} H_{36} O_{24} + 2 Ca O$
Sel de potasse	$C_{28} H_{36} O_{24} + 2 K O$
Sel de soude	$C_{28} H_{36} O_{24} + 2 Na O$
Sel de plomb	$C_{28} H_{36} O_{24} + 3 Pb O + aq$

Frémy avait employé à ses analyses de la pectine préparée avec du suc de pommes ; il n'indique pas si ce suc avait été filtré ou non ; c'est qu'à l'état brut le suc renferme toujours de l'amidon en suspension, comme c'est le cas pour le suc de carottes.

L'analogie qu'on observe entre la composition des différents mucilages et celle de la pectine ou de l'acide pectique, a conduit Mulder à considérer ces substances comme identiques ; il envisage, en effet, les mucilages comme des combinaisons d'acide pectique avec des quantités variables de bases alcalines, qui, suivant le même chimiste, occasionneraient certaines différences dans leurs propriétés. Mais on ne peut convertir en acide pectique ni le mucilage de salep ni celui d'adragante.

L'histoire des mucilages a besoin d'être soumise à une nouvelle étude. Ces corps sont toujours mélangés avec un principe azoté dont personne n'a encore parlé; en effet, lorsqu'on chauffe avec une lessive de potasse les mucilages

de graine de lin, de salep ou d'adragante, ils dégagent de l'ammoniaque en quantité très sensible.

Apiine.

C'est le nom que Braconnot donne à une substance qu'il a découverte dans le persil, et dont les propriétés ressemblent beaucoup à celles de la pectine. On la prépare en laissant refroidir une solution de persil filtrée bouillante. La gelée qui s'y forme est lavée avec de l'eau froide, exprimée et desséchée.

L'apiine est une poudre blanc-jaunâtre, insipide, inodore, sans action sur les couleurs végétales. Elle est presque insoluble dans l'eau froide ; sa solution aqueuse et alcoolique, faite à chaud, se prend en gelée par le refroidissement. Cette solution est colorée en rouge de sang par le sulfate de protoxide de fer. Les alcalis dissolvent facilement l'apiine sans l'altérer ; la solution se prend en gelée par une addition d'acide. Après avoir été traitée par les acides, elle perd la propriété de se gélatiniser; pendant cette réaction, il se forme un peu de sucre qui peut bien provenir, ainsi que le suppose Braconnot, de substances étrangères. Traitée par l'acide nitrique, l'apiine donne beaucoup d'acide nitro-picrique et peu d'acide oxalique. Il paraît que l'apiine n'est pas une substance azotée; on ne l'a pas encore soumise à l'analyse élémentaire.

GLYCYRRHIZINE.

La racine de réglisse (*Glycyrrhiza glabra* et *echinata*) renferme une matière sucrée (Doebereiner, Berzélius) dont on ne connaît pas la composition.

Voici comment on la prépare, suivant Doebereiner : on mélange à froid l'extrait aqueux de la racine avec du chlorure d'étain, tant qu'il se forme un précipité. On lave le précipité jaune à l'eau froide; on le sèche, et on le traite par l'alcool bouillant de 0,85; puis on filtre la liqueur chaude, et l'on chasse l'alcool par la distillation.

Berzélius précipite par de l'acide sulfurique l'extrait concentré de la racine; il lave le précipité d'abord avec de l'eau

acidulée, puis avec de l'eau pure ; il le dissout dans l'eau, neutralise par du carbonate de potasse, filtre et évapore à siccité.

Robiquet emploie l'acide acétique pour précipiter, et lave la gelée d'acétate de glycyrrhizine avec de l'eau froide.

La glycyrrhizine est une masse brun-clair, brillante et cassante; elle possède une saveur sucrée et un peu âcre, qui est persistante. Elle est peu soluble dans l'eau froide, et s'y gonfle en une gelée; elle est fort soluble dans l'eau bouillante, et reproduit une gelée par le refroidissement. Elle n'est pas susceptible d'éprouver la fermentation spiritueuse.

Les acides et les sels métalliques la précipitent en flocons caillebotteux; l'acide nitrique la convertit en acide nitropicrique.

La teinture de noix de galle n'en précipite pas la décoction aqueuse ; l'alcool la dissout aisément, mais elle est insoluble dans l'éther.

Vogel jeune assure qu'on obtient la glycyrrhizine pure et exempte d'acide sulfurique, lorsqu'on précipite par le sous-acétate de plomb la solution récemment préparée des racines en faisant attention que le sel ne devienne pas neutre. On lave le précipité, et, après l'avoir décomposé par l'hydrogène sulfuré, on fait bouillir la solution avec le sulfure plombique, on filtre et on évapore la solution limpide. En dissolvant le résidu dans l'alcool, et en l'évaporant à plusieurs reprises, on obtient la glycyrrhizine, sous forme de plaques jaune-clair, qui ne laissent pas de cendres. Préparée de cette manière, elle a donné à l'analyse, suivant le même : carbone 62,8, hydrogène 7,6, oxigène 29,5. Sa combinaison avec l'oxide de plomb renferme 41,5 d'acide plombique, en sorte que la formule de ce corps serait $C_{16} H_{24} O_6$.

La glycyrrhizine forme la partie essentielle du jus de réglisse. L'*Abrus precatorius* des Indes occidentales donne un principe dont les réactions ressemblent à celles de la glycyrrhizine, mais dont la saveur est à la fois amère, âcre et sucrée.

Digitized by Google

La matière sucrée du *Polypodium vulgare* présente aussi de l'analogie avec elle; suivant Desfosses, elle renfermerait de la sarcocolline.

Sarcocolline. — C_{22} H_{38} O_{10} (Pelletier); C_{40} H_{64} O_{14} (Johnston). — Ce principe, découvert par Thomson, exsude du *Penæa mucronata*, arbuste qu'on rencontre en Perse et en Arabie; le suc desséché de cette plante se trouve dans le commerce en petits grains qui portent le nom de sarcocolle.

On épuise la sarcocolle par de l'éther pour enlever les matières résineuses, et l'on dissout ensuite la masse dans l'alcool absolu, qui abandonne la sarcocolline par l'évaporation (Thomson).

C'est une matière gommeuse, d'un blanc brunâtre, d'une saveur à la fois amère et douceâtre. Elle est soluble dans l'eau et l'alcool, insoluble dans l'éther. L'acide nitrique la convertit en acide oxalique.

La teinture de noix de galle la précipite abondamment; mais l'infusion aqueuse des noix de galle et l'acide gallique ne la précipitent pas.

Elle est précipitée par une dissolution de sel de saturne aiguisée par de l'acide acétique; mais l'acétate et le nitrate de plomb, le sublimé corrosif, les solutions d'argent, de cuivre et de zinc ne la précipitent pas. L'acide sulfurique concentré la dissout en se colorant (Thomson).

Dernièrement, Johnston a examiné la sarcocolle; n'ayant séché le résidu, après l'évaporation de l'alcool, qu'à 60°, il le trouva en combinaison avec 3 atomes d'eau. Il observa aussi que les bases le décomposent en plusieurs combinaisons particulières. La dissolution alcoolique de ces combinaisons donne, avec l'acétate de plomb neutre, un sel dont l'acide renferme C_{40} H_{50} O_{16}; l'ammoniaque produit un autre sel qui n'a pas été examiné. L'auteur s'est aussi occupé de cette partie de la sarcocolle brute qui se dissout dans l'eau; il a obtenu plusieurs sels qui n'ont pas été étudiés.

LIGNEUX.

Le squelette des plantes, dépouillé de toutes les parties solubles par l'eau chaude, l'alcool, l'éther, les alcalis dilués et les acides étendus, est désigné sous le nom de *ligneux*, *fibre ligneuse* ou *lignine*. C'est une substance solide, incolore, opaque, insipide, inodore, et insoluble dans les solvants précédents; parfaitement desséchée, elle ne conduit pas l'électricité, et présente, terme moyen, un poids spécifique de 1,5.

Ses propriétés physiques varient suivant les plantes d'où on l'extrait; ainsi, par exemple, le ligneux des pepins de fruits ou des coquilles de noix est dur et compacte; celui qu'on obtient avec le chanvre, le lin et le coton est filamenteux et très flexible.

Suivant les analyses de Prout, la composition du ligneux pur, extrait du bois de saule ou de buis, et desséché à 150 — 177°, s'exprime par la formule $C_{12} H_{18} O_9$. Gay-Lussac et Thénard représentent le ligneux de chêne par $C_{36} H_{44} O_{22}$; d'après les mêmes chimistes, le ligneux de hêtre (*Fagus sylvatica*) aurait une formule comprise entre les deux précédentes.

En définitive, le ligneux, quelle qu'en soit l'origine, renferme du carbone, plus les éléments de l'eau.

Herzig a observé que la plupart des plantes ligneuses renferment dans leurs cellules de l'amidon en granules arrondis et grisâtres, qu'on peut en retirer en soumettant à des lavages les parties les plus ténues de leur sciure, placées sur un tamis fin. Antérieurement à cette observation, Berzélius avait déjà extrait de l'amidon de l'aubier du pin; la décoction aqueuse en était précipitée par les acides en caillots grisâtres et gélatineux.

D'après les expériences récentes de Payen et de Schleiden, le bois renferme deux principes distincts: l'un, la *cellulose*, constitue les parois des cellules végétales; l'autre, la *lignine*, remplit les cavités formées par ces cellules, ou s'incruste sur leurs parois en couches d'inégale épaisseur.

Lorsqu'on met de la sciure de hêtre dans de l'acide nitrique ou sulfurique concentré, les deux principes du bois se comportent d'une manière différente. La cellulose est insoluble dans l'acide nitrique, mais la lignine s'y dissout; l'acide sulfurique dissout aisément la cellulose sans noircir, en la transformant en dextrine. La cellulose renferme ses éléments combinés dans les mêmes proportions que la dextrine, tandis que la lignine ou matière incrustante contient C_{35} H_{48} O_{20} (Payen).

Schleiden observa, en 1838, que les parois molles et mucilagineuses des cellules de formation récente durcissent peu à peu, et perdent leur propriété de se gonfler dans l'eau; après s'être complétement développées, les cellules s'épaississent par des incrustations secondaires, et produisent ainsi le bois et les différents vaisseaux, où l'on voit prédominer les dimensions longitudinales, ainsi que le parenchyme, où l'on n'observe aucune prédominance particulière dans les dimensions.

Mises en contact avec une teinture d'iode, les cellules primitives ne se colorent pas, tandis que leurs incrustations jaunissent, ce qui dénote une différence entre ces deux parties. Maintenue pendant quelque temps en ébullition avec une lessive de potasse ou humectée avec de l'acide sulfurique, la matière incrustante se convertit en une substance qui bleuit par l'iode comme l'amidon.

Le coton, la toile, le papier, humectés avec de l'acide sulfurique (3 parties d'acide concentré pour 1 partie d'eau), se convertissent en une masse visqueuse et gluante, peu colorée, et qui, au bout de vingt-quatre heures, se dissout en plus grande partie dans l'eau. La dissolution dans l'eau froide renferme un corps qui se comporte comme la dextrine; car, échauffé pendant quelque temps dans le liquide acide, il finit par se convertir en sucre de raisin. Il se produit aussi, par l'action de l'acide sulfurique sur les substances précédentes, un corps très altérable qui renferme de l'acide sulfurique ou hyposulfurique en combinaison chimique avec une substance organique, et qui reste

dans le liquide avec la chaux ou la baryte par laquelle on l'a neutralisé (BRACONNOT).

Lorsqu'on chauffe, dans la marmite de Papin, de la toile ou du papier avec de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique, une petite quantité en devient soluble et se convertit en sucre de raisin (L. GMELIN; *voy.* plus haut, *Sur la transformation du ligneux en amidon*).

Chauffée avec de l'acide nitrique ou avec de l'acide sulfurique moyennement étendu, la toile se change en une bouillie amylacée qui ne se dissout pas sensiblement dans l'eau, et qui renferme $C_{12} H_{20} O_{10}$ (PAYEN, HOFMANN, BRACONNOT).

L'acide sulfurique concentré charbonne le bois en produisant du gaz sulfureux, de l'acide acétique, de l'acide formique et de l'eau.

Le ligneux se combine non seulement avec l'iode, mais aussi avec le sublimé corrosif, le deutosulfate de cuivre, l'acétate de fer, en décomposant en partie ces sels métalliques, ainsi qu'avec l'hydrate d'alumine, le peroxide de fer et beaucoup de matières colorantes.

Le bois se conserve pendant des siècles dans l'air sec, ainsi que sous l'eau si l'air n'y a pas d'accès. Mais par l'action simultanée de l'air et de l'humidité, il entre en putréfaction et éprouve la combustion lente; il perd alors peu à peu sa cohérence, et se convertit en une masse brune ou blanche, friable, et, à l'état humide, phosphorescente.

Une demi-once de sciure de chêne humectée d'eau convertit, dans l'espace de cinq semaines, 5 pouces cubes de gaz oxigène en un même volume d'acide carbonique; après la dessiccation, le poids de la sciure diminue de 15 grains, et elle se recouvre d'une croûte brune, qui a fourni par la carbonisation 20 ½ p. c. de charbon, tandis que le bois récent n'en avait donné que 17,5 p. c.

La sciure de bois humectée cède à l'eau bouillante une matière organique soluble, dont la quantité augmente constamment par une nouvelle exposition à l'air.

A l'abri du contact de l'air, la sciure humide développe du gaz carbonique, et se convertit en une substance blanche et

Digitized by Google

friable, ne donnant par la carbonisation que 16 p. c. de charbon (Saussure). La toile, lorsqu'elle se trouve entassée à l'état humide, s'échauffe en développant du gaz, et se convertit en une masse blanche et friable.

Le bois, dépouillé par l'eau de toutes les parties solubles, se pourrit bien plus lentement que le bois récent; le contact des alcalis en accélère la combustion lente. La sciure du bois vert renferme des substances azotées, aisément putrescibles, qui communiquent à la fibre ligneuse leur faculté de se décomposer; elle renferme de la potasse, de la soude et de la chaux en combinaison avec des acides organiques qui se détruisent par la pourriture; il se produit alors des carbonates alcalins par la présence desquels la pourriture du ligneux est favorisée.

Le bois complétement épuisé des parties solubles ou imbibé des solutions métalliques que nous avons citées plus haut, s'altère bien plus lentement, et peut même perdre entièrement la faculté de se pourrir.

Acide sulfo-lignique ou végéto-sulfurique.

Ce corps, découvert par Braconnot, s'obtient quand on broie de la sciure de bois ou des chiffons de toile avec un peu d'acide sulfurique, de manière à produire une bouillie homogène; après y avoir ajouté de l'eau, on sature par du carbonate de baryte ou de plomb; on filtre le liquide, et l'on précipite le plomb par l'hydrogène sulfuré, ou la baryte par l'acide sulfurique étendu. La liqueur ayant été filtrée de nouveau, on l'évapore, à une douce chaleur, à consistance de sirop, et on la traite par l'alcool. Celui-ci sépare la dextrine formée, et dissout le sucre ainsi que l'acide libre; après l'évaporation de l'alcool, on agite le résidu avec de l'éther, qui dissout l'acide en laissant le sucre. L'acide sulfo-lignique reste lui-même après l'évaporation de l'éther.

Cet acide est incolore, d'une saveur très acide, presque caustique; il ne cristallise pas et attire l'humidité de l'air. Il

Digitized by Google

brunit déjà à + 20° et se décompose à + 100°, en noircissant et en déposant une matière charbonneuse quand on y verse de l'eau ; le liquide renferme alors de l'acide sulfurique libre, et précipite les sels de baryte. Chauffé au-dessus de 100°, il développe de l'acide sulfureux.

Il donne, avec toutes les bases, des sels très solubles; il ne précipite ni le chlorure de baryum ni le sous-acétate de plomb.

Le sulfolignate de baryte et celui de plomb sont fort solubles; ils ne cristallisent pas et se dessèchent en une masse gommeuse. La plupart des sulfolignates sont déliquescents et insolubles dans l'alcool. Ceux à base alcaline donnent par un léger échauffement du gaz sulfureux, et laissent un sulfate neutre mélangé de charbon.

Suivant Blondeau de Carolles, le sulfolignate de plomb séché au-dessous de 100° est blanc, tout-à-fait insoluble dans l'alcool et l'éther; on peut l'obtenir cristallisé, à l'aide de la pompe pneumatique. Au-dessus de 100°, il jaunit et se décompose, en dégageant de l'oxide de carbone et de l'acide sulfo-acétique, qui est volatil, et excite le larmoiement. B. de Carolles, quoique n'ayant pas analysé cet acide, pense qu'il doit avoir une composition analogue à celle de l'acide sulfocamphorique de Walter, et lui assigne la formule $C_3 H_8 S O_6$.

Quand on fait passer un courant de chlore dans la solution du sulfolignate de plomb, elle ne se trouble pas, et devient fortement acide, par suite d'une formation d'acide hydrochlorique ; il se produit alors une combinaison gommeuse, dont le goût rappelle celui du sel de cuisine, et qui se décompose à une chaleur plus élevée, en perdant le chlore qu'elle renferme. Les analyses de Blondeau de Carolles assignent au sulfolignate de plomb la formule : $C_{18} H_{36} O_{18}, 2 S O_3, Pb O + 2 aq$. Les sels de baryte et de chaux contiennent aussi 2 atomes d'eau.

L'acide carbonique de l'air décompose les sulfolignates, et surtout celui de baryte ; il se forme du carbonate, et l'acide sulfolignique devient libre. Lorsqu'on verse dans une solu-

Digitized by Google

tion d'acide sulfolignique du nitrate de baryte ou de l'acétate basique de plomb, il s'y forme un précipité de sulfate de baryte ou de plomb, et il reste en dissolution de la dextrine.

Blondeau de Carolles a fait encore l'importante observation que les sulfolignates contiennent une quantité de matière organique qui varie relativement à leur quantité de base, suivant qu'on a laissé plus ou moins longtemps la fibre ligneuse en contact avec l'acide sulfurique concentré. En saturant la liqueur acide aussitôt après l'action de l'acide sulfurique, on obtient des sels qui présentent la composition précédente, tandis que si on ne la sature avec de la craie qu'après douze heures, le sel de chaux est composé de $C_{10} H_{20} O_{10}$, $2 S O_3$, $Ca O$, $2 aq$. Vingt-quatre heures plus tard, le produit a pour formule : $C_4 H_8 O_4$, $2 S O_3$, $Ca O$, $+ 2 aq$.

La moelle de certaines plantes, telles que le sureau, le tournesol, etc., paraît avoir quelques rapports avec la cellulose; leur écorce en diffère notablement. John désigne sous le nom de *médulline* la moelle de sureau ou de tournesol, épuisée par l'eau et l'alcool; cette substance est insoluble dans l'eau, l'alcool, les alcalis aqueux, l'éther et les huiles; l'acide sulfurique concentré la charbonne; l'acide nitrique donne avec elle le même produit qu'avec la fibre ligneuse, c'est-à-dire de l'acide oxalique sans acide subérique. Par la distillation sèche de la moelle de sureau, Link a obtenu des produits non azotés; celle de la moelle de tournesol a donné à John de l'ammoniaque.

La *subérine*, partie essentielle du liége (écorce du *Quercus Suber*), et probablement de beaucoup d'autres écorces, a été particulièrement examinée par Chevreul. Le liége brut bouilli dans l'eau et l'alcool perd 0,3 de son poids, et laisse 0,7 de subérine, qui est d'un gris rougeâtre et possède encore la forme et la texture du liége. A la distillation sèche, la subérine donne un résidu de 0,25 p. c. de charbon, et dégage une eau très acide, des huiles empyreumatiques colorées, ainsi qu'une substance cristallisable, fusible, d'un aspect gras, se volatilisant par la chaleur et peu soluble

Digitized by Google

dans l'alcool et dans la potasse. Traitée par l'acide nitrique, la subérine a donné 1 p. c. d'une matière blanche, insoluble dans l'eau et l'alcool; 10 p. c. d'un corps résinoïde; 22,4 p. c. d'acide subérique; 7,6 d'acide oxalique cristallisé, de l'ammoniaque et une substance jaune, amère. L'acide sulfurique concentré noircit le liége et ne donne pas de gomme avec lui (Vogel).

Dœpping a trouvé que la subérine préparée d'après la méthode que nous venons d'indiquer laisse 0,5 p. c. de cendres, et contient encore de la résine de liége, une substance azotée, et le corps déjà observé par Chevreul, qui se présente sous forme de flocons blancs insolubles dans l'acide nitrique; l'analogie de ce dernier avec la cellulose de Payen a engagé Dœpping à l'appeler *cellulose du liége*. L'analyse de cette cellulose lui a donné les nombres : carbone 44,80 — 45,01, hydrogène 6,05 — 6,06, oxigène 49,15 — 48,98, qui correspondent à la formule $C_{12} H_{20} O_{10}$.

Sauf les écorces de chêne, de cannelle et de quinquina, on n'a pas encore bien examiné les écorces des arbres. L'écorce de sapin cède à l'éther une substance cireuse cristallisable, et à l'alcool bouillant une grande quantité d'un corps semblable au cachou, et qui se dépose, par le refroidissement de la solution concentrée, sous forme de gelée; ce corps est soluble dans l'eau bouillante, et se combine avec les oxides métalliques, surtout avec l'oxide de plomb (Genth).

La partie solide des éponges (la *fungine*) est assez riche en azote; nous en parlerons à l'occasion des principes azotés neutres contenus dans les plantes.

Produits de la pourriture des parties végétales.

Le contact de l'air et de l'humidité altère les parties végétales sous le rapport de la forme et de la composition; elles perdent alors leur cohérence, et se convertissent en une matière friable, blanche ou brune qui, demeurant à l'état humide au contact de l'air, conserve jusqu'à un certain degré la propriété de convertir l'oxigène ambiant en un

Digitized by Google

volume égal d'acide carbonique. Le bois brun et pourri qu'on rencontre dans l'intérieur des vieux chênes ou ormeaux offre cette matière dans un état d'assez grande pureté.

Les parties organiques qui entrent dans la composition de la terre des jardins et des champs sont les débris provenant de la putréfaction des plantes qui s'y étaient développées antérieurement; on désigne ordinairement sous le nom de *terreau* un sol ainsi chargé de fragments organiques qui lui communiquent la faculté de transformer l'oxigène de l'air en acide carbonique.

Les bancs de lignites et de tourbes renferment les débris de végétations antérieures, dont on peut supposer *à priori* qu'elles ont éprouvé de semblables altérations, bien qu'elles ne fussent pas accessibles à l'air autant que celles qui se trouvent aujourd'hui à la surface de la terre.

Enfin on a trouvé dans certaines sources des parties organiques dont l'origine remonte sans doute aussi à de semblables phénomènes de putréfaction.

La composition du bois pourri diffère probablement suivant son état d'altération plus ou moins avancée et suivant la quantité d'humidité qui a concouru à le produire. Il en est de même quant aux lignites, dont la composition d'ailleurs varie déjà suivant la profondeur des couches. Il s'opère constamment au sein des tourbières et des bancs de lignites des décompositions chimiques qui occasionnent un développement de gaz acide carbonique, par lequel l'air des mines est rendu irrespirable: aussi rencontre-t-on souvent dans leur voisinage, tantôt de véritables sources de ce gaz, tantôt des eaux minérales qui en sont chargées. L'acide carbonique de ces sources est toujours exempt d'azote; dans les mines, il est accompagné de gaz inflammable; sa formation est donc la conséquence de certaines altérations subies par les tourbes ou les lignites, mais auxquelles l'oxigène de l'air ne prend aucune part; car, évidemment, si ce dernier y intervenait, l'acide carbonique qu'on en retire devrait toujours être accompagné de l'azote atmosphérique. Quant aux

sources d'acide carbonique des terrains volcaniques, elles ont probablement une autre origine.

Voici les analyses de WILL et MEYER, faites sur (*a*) un pourri brun foncé pris dans l'intérieur du tronc d'un chêne creux, et sur (*b*) un pourri brun clair provenant d'un autre chêne :

	a		*b*
Carbone. . .	56,212	—	53,36
Eau.	43,789	—	46,44

Les analyses suivantes se rapportent à (*c*) un pourri blanc extrait du tronc d'un chêne ; (*d*) au lignite de Laubach, exempt de résine et présentant distinctement la texture du bois ; (*e*) au lignite de Ringkuhl, étage supérieur ; (*f*) au même lignite, étage moyen :

	En 100 parties						
	c		*d*	*e*			
Carbone . .	47,11	48,14	57,28	63,83	62,60	65,40	64,01
Hydrogène.	3,31	6,06	6,03	4,80	5,02	4,75	4,76
Oxigène. . .	45,31	44,43	36,10	25,44	26,52		
Cendres. . .	1,27	1,37	0,59	5,86	5,86		

Si l'on compare ces rapports avec la composition du bois sain (A), privé de toutes les parties solubles dans l'eau et l'alcool, et qu'on exprime par des formules les altérations successives du bois, on arrive aux relations suivantes :

Bois de chêne sain (A) (GAY-LUSSAC et THÉNARD).	$C_{36}\ H_{44}\ O_{22}$
pourri (*a*).	$C_{35}\ H_{40}\ O_{20}$
Id. (*b*).	$C_{34}\ H_{36}\ O_{18}$
Id. (*c*).	$C_{33}\ H_{34}\ O_{20}$
Id. (*d*).	$C_{33}\ H_{32}\ O_{16}$
Id. (*e*).	$C_{32}\ H_{30}\ O_{9}$

On peut concevoir le pourri (*a*) comme résultant de (A) par la fixation de 2 atomes d'oxigène de l'air, et l'élimination de 2 atomes d'eau et de 1 atome d'acide carbonique.

De même (*b*) peut avoir été formé par la fixation de 4 ato-

Digitized by Google

mes d'oxigène sur (A), et l'élimination de 4 atomes d'eau et de 2 atomes d'acide carbonique ; (*c*) par la fixation de 3 atomes d'oxigène et de 5 atomes d'eau, et l'élimination de 3 atomes d'acide carbonique; (*d*) par la fixation de 1 atome d'oxigène, et l'élimination de 1 atome d'eau et de 3 atomes d'acide carbonique ; enfin (*e*) par la fixation de 2 atomes d'oxigène et l'élimination de 4 atomes d'acide carbonique et de 7 atomes d'eau.

Produits de la décomposition, par les alcalis, des débris végétaux renfermés dans le terreau, les tourbes et les lignites.

L'eau distillée n'extrait à froid aucune partie colorée du bois pourri, du terreau, des lignites et de la tourbe ; mais les alcalis caustiques ou carbonatés donnent des solutions brun foncé d'où les acides minéraux précipitent des flocons bruns, le plus souvent gélatineux.

Récemment obtenu, ce précipité se dissout dans l'eau pure, dès que tout l'acide a été enlevé par les lavages ; il donne alors une solution brune ; mais il perd cette solubilité par la dessiccation à l'air. De même, la solution aqueuse perd, par le séjour à l'air, sa couleur brune ; elle absorbe de l'oxigène, il se produit un dépôt noir ou brun, et l'on trouve alors dans l'eau de l'acide carbonique libre. Les solutions alcalines se comportent d'une manière semblable.

Le précipité qu'on obtient, en ajoutant un acide à l'extrait alcalin du bois pourri, possède la propriété de rougir le tournesol, ce que le bois pourri ne fait pas à lui seul ; de plus il neutralise complétement les alcalis. Si l'on mélange les combinaisons fort solubles qui en résultent, avec des sels terreux ou métalliques, il se produit des précipités colorés en brun.

Plusieurs noms ont été donnés à cette matière, tels que : *ulmine*, *acide ulmique*, *humus*, *humine*, *acide humique*, *géine*, *acide géique*. Les chimistes s'accordent à admettre que le corps acide, soluble dans les alcalis, et qui est pré-

cipité par les acides, est un produit de l'action des alcalis sur les débris végétaux, et n'y préexiste pas tout formé. Voici ce qu'en dit BERZÉLIUS dans son Traité : « Dans l'état » où l'acide humique se rencontre dans le sol, il paraît con- » stituer un corps entièrement neutre, qui ne se comporte » ni comme acide ni comme alcali, et ne colore pas le papier » de tournesol. » La matière brune insoluble qui fournit l'acide humique par l'action des alcalis est désignée par BERZÉLIUS sous le nom d'*humine* (humus, géine, ulmine); c'est donc une substance hypothétique qu'on suppose se former dans la putréfaction et la combustion lente des parties végétales; on ne la connaît pas à l'état isolé, et son existence n'a pas encore été justifiée.

Les parties végétales mortes éprouvent une altération continue sous l'influence de l'air et de l'humidité. Si l'air y arrive en quantité suffisante, elles finissent par disparaître entièrement, et leurs parties constituantes retournent à l'atmosphère sous forme d'acide carbonique, d'eau et d'ammoniaque. Cette oxidation lente est entravée par le manque d'humidité; le contact des alcalis et des terres alcalines la favorise, au contraire. Toutes les substances qu'on a désignées sous le nom d'humine, de géine, d'humus, etc., sont des parties de plantes qui se trouvent dans un état de pourriture plus ou moins avancée; on ne saurait les considérer comme des principes définis; de même, les substances qu'on obtient avec elles sous l'influence des alcalis sont les produits d'une nouvelle métamorphose opérée par ces derniers.

MULDER épuisa, par l'eau et l'alcool, la tourbe, le bois de saule pourri, le terreau; puis il traita le résidu par du carbonate de soude, et précipita par l'acide sulfurique. Il obtint ainsi un précipité gélatineux, entièrement soluble dans l'eau pure, et qu'il fit laver et sécher. En voici la composition :

	a	*b*	*c*	*d*	*e*	*f*	*g*	*h*	*i*
Carbone. . .	60,13	62,19	59,06	57,37	57,54	57,16	59,00	57,87	55,18
Hydrogène .	4,74	4,51	4,96	4,43	4,71	5,38	5,12	4,98	5,00
Azote. . . .	3,61	0,00	2,80	3,23	6,87	6,11	3,63	3,52	2,35
Oxigène. . .	31,52	33,30	33,18	34,95	30,98	31,35	32,16	33,53	37,47

Digitized by Google

Les substances soumises à l'analyse provenaient (*a*) de la tourbe de Harlem, (*b*) de la tourbe de Frise, (*c*) d'un saule pourri, (*d*) du terreau d'un verger, (*e*) du terreau d'un potager, (*f*) du terreau d'une prairie, (*g*) d'un terrain où croissaient des chênes, (*h*) d'un parterre de groseilliers, (*i*) d'un parterre de fèves.

Ces matières, à l'exception de *a*, *b* et *c*, laissèrent une certaine quantité de cendres, (*d* 5-6 p. c.; *e* 2,0 p. c.; *f* 3,2 p. c.; *g* 12,15 p. c.; *h* 6,2 p. c.; *i* 22,8 p. c.). Avant la combustion elles avaient été séchées à 140°.

Voici les formules que Mulder développe de ses analyses :

$$
\begin{array}{rl}
(a) & C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 4\,H_2\,O \\
(b) & C_{40}\,H_{28}\,O_{12} + 4\,H_2\,O \\
(c) & C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 5\,H_2\,O \\
(d \text{ et } e) & C_{40}\,H_{24}\,O_{14} + N_2\,H_6 + 4\,H_2\,O \\
(f) & C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + 2\,N_2\,H_6 + 5\,H_2\,O \\
(g) & C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 5\,H_2\,O \\
(h) & C_{40}\,H_{24}\,O_{12} + N_2\,H_6 + 6\,H_2\,O
\end{array}
$$

Mulder ne donne pas de formule pour (*i*).

Il est aisé de remarquer que ces précipités peuvent être considérés comme des combinaisons d'ammoniaque et d'eau avec trois substances différentes :

$C_{40}\,H_{24}\,O_{14}$ acide du terreau.
$C_{40}\,H_{24}\,O_{12}$ acide humique.
$C_{40}\,H_{28}\,O_{12}$ acide ulmique.

Sous l'influence de l'acide sulfurique dilué, le sucre donne une série de produits de décomposition qui ressemblent beaucoup aux précédents; Mulder les considère même comme identiques; mais il suffit de comparer entre elles les analyses pour s'assurer que cette assertion n'est pas fondée. En effet, voici les nombres obtenus par Mulder dans l'analyse de l'humate d'ammoniaque préparé avec le sucre et le pourri de saule :

	Par le sucre.		Par le pourri de saule.
Carbone.	64,58	—	59,06
Hydrogène.	4,22	—	4,96
Azote..	3,74	—	2,80
Oxigène.	27,47	—	33,18

La première analyse correspond sensiblement à la formule. . . . . $C_{40}\ H_{32}\ N_2\ O_{15}$
L'autre à celle-ci. . . . . $C_{40}\ H_{40}\ N_2\ O_{17}$

Mulder dédouble ces formules de la manière suivante :

Humate d'ammoniaque :
par le sucre. . . . . $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + H_2\ O$
par le pourri de saule. $C_{40}\ H_{24}\ O_{12} + N_2\ H_6 + 4\,H_2\ O$

La dernière substance renferme conséquemment un excédant de 3 atomes d'eau sur la première, et comme elles ont été séchées toutes deux à la même température (140°), on ne saurait les considérer comme identiques.

Suivant les analyses de Hermann, le corps brun et gélatineux qui se précipite par l'acide sulfurique dilué dans une décoction de pourri, faite avec une solution de carbonate de soude, renferme $C_{70}\ H_{70}\ N_7\ O_{28}$; l'analyse avait donné : carbone 58,33, hydrogène 5,22, azote 6,47, oxigène 29,98. C'est l'effet d'un pur hasard quand deux chimistes obtiennent les mêmes résultats avec deux matières préparées d'après le même procédé avec le pourri et le terreau, exposés, à des époques différentes, aux influences atmosphériques. Cependant ces observations offrent cela d'intéressant qu'elles démontrent, dans les parties végétales pourries, la présence de l'ammoniaque en combinaison intime ; leur influence favorable sur la végétation est donc probablement la conséquence de cette énergie avec laquelle elles attirent et retiennent l'ammoniaque de l'air. Le résidu qu'on obtient après avoir épuisé le bois pourri par les carbonates alcalins renferme encore plus d'azote, selon Hermann, que la partie soluble. Hermann appelle ce résidu *nitroline;* il y a trouvé : carbone

Digitized by Google

57,20, hydrogène 6,32, azote 12,2, oxigène 24,28. Cette composition n'offre aucune vraisemblance; si elle était exacte, le corps qu'elle représente serait très propre à la fabrication du sel ammoniac.

Hermann donne le nom d'*extrait d'humus* à cette partie du pourri qui se dissout dans les alcalis et dans l'eau, et qui reste en dissolution après la précipitation de la décoction alcaline par l'acide nitrique; elle est soluble dans l'éther et l'alcool; toutefois ces deux solvants ne l'extraient pas directement du bois pourri, de sorte qu'il faut la considérer comme un produit de décomposition qui n'offre pas le moindre intérêt.

Hermann considère l'azote qu'il a trouvé dans ces substances, comme tirant directement son origine de l'atmosphère; mais cette supposition est entièrement gratuite.

Le même auteur appelle *Torfsæure* cette partie de la tourbe qui lui communique une réaction acide; elle se rencontre aussi dans la terre des champs. Cette substance possède d'ailleurs les principales propriétés de la matière brune du bois pourri.

On ne conçoit pas trop l'utilité des analyses élémentaires faites sur de semblables substances.

Acide crénique (Quellsæure). — Il a été trouvé par Berzélius dans l'eau minérale de Porla, en Suède, et se rencontre probablement dans la plupart des sources minérales; on le connaissait autrefois, à l'état impur, sous le nom de *substance extractive des eaux minérales*. Il entre aussi dans la composition du bois pourri et d'autres parties végétales.

Berzélius prépare cet acide en faisant bouillir avec une lessive de potasse le dépôt ocreux de certaines sources ferrugineuses (on peut aussi prendre du fer limoneux), jusqu'à ce que le dépôt soit devenu floconneux et que le liquide puisse se filtrer. On sature la partie filtrée par un léger excès d'acide acétique, et l'on y ajoute alors de l'acétate de cuivre tant qu'il se produit un précipité brun; si le précipité est blanc, il faut y ajouter plus d'acide acétique. Ensuite on filtre et on ajoute au liquide du carbonate d'ammoniaque en

Digitized by Google

léger excès; puis on y verse de nouveau de l'acétate de cuivre, tant qu'il se produit un précipité blanc-verdâtre. Après avoir lavé ce dernier, on le délaie dans l'eau et l'on y fait passer de l'hydrogène sulfuré; on évapore dans le vide le liquide filtré, et on traite le résidu par de l'alcool absolu; la solution impure est alors de nouveau abandonnée dans le vide, le résidu est dissous dans l'eau et mélangé avec du sel de saturne tant qu'il se forme un précipité; puis on filtre, on précipite par du sous-acétate de plomb; on décompose le précipité par de l'hydrogène sulfuré, et l'on évapore de nouveau dans le vide. Ces opérations ont pour but de purifier l'acide crénique des sels étrangers, ainsi que d'une matière brune dont nous parlerons tout-à-l'heure.

L'acide crénique constitue, à l'état sec, une masse jaune, transparente, non cristalline, et gercée; il est sans odeur, possède une saveur d'abord âcre et acide, puis astringente; il rougit fortement le tournesol.

Hermann exprime l'acide crénique par la formule : $C_7 H_{16} NO_6$; l'analyse lui avait donné : carbone 40,24, hydrogène 7,69, azote 7,50, oxigène 44,57.

Il se dissout dans l'eau et l'alcool en toutes proportions; la solution aqueuse a une saveur franchement astringente, non acide.

Les crénates alcalins sont des combinaisons extractiformes, fort solubles dans l'eau, insolubles dans l'alcool absolu.

L'acide crénique donne avec l'oxide de plomb un sel jaunâtre; avec l'oxide de cuivre, un sel blanc-verdâtre, insoluble dans l'eau; avec le protoxide de fer, un sel soluble; avec le peroxide de fer, un sel gris-rougeâtre, insoluble; avec l'oxide d'argent, un précipité soluble dans l'ammoniaque, et qui acquiert peu à peu une teinte pourpre.

C'est une substance fort altérable. Sa solution aqueuse, ainsi que celle des crénates alcalins, brunit rapidement à l'air, en se transformant en *acide apocrénique* (Quellsatzsaeure). Celui-ci constitue une masse brune, extractiforme, et d'une saveur astringente; il est peu soluble dans l'eau,

Digitized by Google

mais il s'y dissout aisément quand il renferme de l'acide crénique.

L'acide apocrénique est plus soluble dans l'alcool que dans l'eau. Le sel ammoniac le précipite de sa solution aqueuse en flocons brun foncé, qui ne disparaissent que dans beaucoup d'eau.

Hermann assigne à l'acide apocrénique la formule C_{14} H_{14} O_3 N_3; en centièmes : carbone 62,57, hydrogène 4,80, azote 15,0 et oxigène 17,63.

L'acide apocrénique décompose les acétates. Les apocrénates sont tous d'un brun foncé; ceux à base d'alcali se dissolvent dans l'eau; les autres sont peu ou point solubles.

Ces deux acides ressemblent sous bien des rapports au tannin et à l'acide ulmique. On obtient des produits semblables par l'action de l'acide nitrique sur l'humus, le charbon de bois, la fonte, etc. L'*acide azulmique* de Braconnot et l'*acide mudéseux* de Johnston (*Philos. Magaz.*, nov. 1840) sont de la même catégorie.

Produits de la distillation sèche du bois.

Les produits qui se forment par l'action de la chaleur sur le bois sont extrêmement nombreux et variés, suivant les espèces de bois, et suivant les résines ou les autres substances étrangères qui y sont contenues.

Ces produits sont ou gazeux ou liquides; une partie des produits liquides est soluble dans l'eau, une autre y est insoluble, et possède une consistance huileuse ou emplastique; cette dernière s'appelle *goudron de bois*.

Les produits gazeux sont en grande partie composés d'acide carbonique, d'oxide de carbone, de gaz oléfiant et de gaz des marais. Les substances solubles dans l'eau comprennent : l'acide acétique, l'esprit de bois (hydrate d'oxide de méthyle), l'acétate d'oxide de méthyle, le lignone, le xylite et le mésite.

Le goudron de bois se compose particulièrement de créosote, de paraffine, d'eupione, de picamar, de capnomore,

Digitized by Google

de pittacalle, de cédrirète, de pyrène et de chrysène.

Produits volatils. — En rectifiant successivement les parties les plus volatiles du vinaigre de bois brut, on obtient un liquide incolore, volatil, miscible à l'eau, ressemblant beaucoup à l'alcool, et qui a été décrit en 1812 par Taylor, sous le nom d'esprit de bois (*pyroxylic spirit*). On désigne sous le nom d'esprit de bois brut un mélange de plusieurs liquides volatils, parmi lesquels prédomine l'hydrate d'oxide de méthyle ; celui-ci y est accompagné de deux ou de trois autres liquides que les alcalis caustiques décomposent.

Les proportions de ces liquides varient dans l'esprit de bois du commerce, suivant les procédés mis en usage pour la purification du produit brut.

Dans les fabriques d'Angleterre, on purifie l'esprit de bois par des distillations successives ; en France, on le fait passer à plusieurs reprises sur de la chaux vive. L'esprit de bois brut renferme beaucoup ($\frac{1}{4}$ de son poids) d'acétate d'oxide de méthyle ; mais celui-ci se décompose par la rectification sur la chaux : aussi l'esprit de bois de France n'en renferme-t-il pas, tandis que celui qui vient d'Angleterre en contient considérablement.

L'esprit de bois de Wattwyl a donné à L. Gmelin, par des rectifications réitérées sur du chlorure de calcium au bain-marie, un liquide bouillant à 58°,75 (60° J. L.), d'une densité de 0,804 à 18° et de 0,8426 à 15°, d'une odeur pénétrante et éthérée, et d'une saveur aromatique. Ce liquide, auquel Gmelin donne le nom de *lignone*, brûlait avec une flamme bleuâtre, et se décomposait avec violence sous l'influence de l'acide nitrique en donnant de l'acide oxalique, ainsi qu'une huile jaune et résinoïde. Le lignone a donné à l'analyse, carbone 54,747—54,753, hydrogène 10,753—11,111 et 55,372, hydrogène 9,837 et oxigène 34,793. Le corps analysé par Gmelin ne dissolvait pas le chlorure de calcium, tandis que le liquide analysé par J. L. dissolvait ce chlorure en toutes proportions, en produisant une sorte de sirop.

L'esprit de bois de France a donné à Gmelin, par des rectifications réitérées sur le chlorure de calcium, un autre

Digitized by Google

liquide bouillant entre 59 et 68°, et qui était un mélange d'acétone et d'hydrate d'oxide de méthyle.

Selon Schweitzer, l'esprit de bois qu'on rencontre en Suisse se compose de trois principes particuliers. L'un d'eux, qui en forme la partie essentielle, est l'hydrate d'oxide de méthyle; l'autre, le *xylite*, est un liquide volatil, miscible à l'eau en toutes proportions; le troisième est le *mésite* de Reichenbach. Il paraîtrait dès lors que l'esprit de bois suisse ne renferme pas d'acétone.

Pour isoler ces principes, Schweitzer sature l'esprit de bois brut avec du chlorure de calcium fondu, réduit en poudre, et le soumet, vingt-quatre heures après, à la distillation, au moyen d'un bain-marie. Le xylite et le mésite distillent alors, tandis que l'hydrate d'oxide de méthyle reste dans la cornue, en combinaison avec le chlorure de calcium.

Le mélange de xylite et de mésite étant soumis à une nouvelle distillation au bain-marie, on voit passer le xylite en premier lieu; dès que le liquide qui distille se trouble par l'addition de l'eau, en séparant une huile incolore, on change de récipient; les premières portions de la distillation renferment alors du xylite souillé d'un peu de mésite; les dernières portions contiennent du mésite, qu'on agite avec de l'eau pour le dépouiller des dernières traces de xylite, et qu'on déshydrate ensuite sur du chlorure de calcium.

Pour compléter la purification du xylite, on mélange les premières portions de la distillation avec du chlorure de calcium en poudre; le xylite s'y combine alors en donnant une masse solide, qu'on laisse égoutter sur un entonnoir; ensuite on la distille de nouveau au bain-marie.

Le xylite représente un liquide incolore, d'une odeur éthérée agréable, et d'une saveur brûlante; il brûle avec une flamme lumineuse, bout à 61°,5, et possède une densité de 0,816. Il se mêle en toutes proportions avec l'eau, l'alcool et l'éther. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 2,177.

L'analyse y a constaté 58,05 carbone, 10,0 hydrogène et

Digitized by Google

31,46 oxigène; ces résultats correspondent à la formule $C_{12} H_{24} O_5$.

Lorsqu'on ajoute des fragments de potasse caustique à du xylite anhydre, il arrive un moment où tout le liquide se remplit de feuillets blancs, doués d'un éclat argentin; mis à l'abri du contact de l'air, et lavés sur un filtre avec du xylite pur, ces cristaux s'obtiennent à l'état de pureté. Schweitzer les désigne sous le nom de *xylitate de potasse;* il y a trouvé : carbone 33,87, hydrogène 4,92, oxigène 18,21, potasse 43,0; ces nombres correspondent à la formule $C_{18} H_{30} O_7 + KO$. Si l'on déduit cette formule de celle du xylite, prise trois fois, il reste les éléments de 3 atomes d'oxide de méthyle :

$$C_{24} H_{48} O_{10} - C_{18} H_{30} O_7 = 3 (C_2 H_6 O).$$

Suivant Schweitzer, cet oxide de méthyle se combinerait avec l'eau pour former de l'hydrate d'oxide de méthyle; cette réaction exige le concours de 3 atomes d'eau, qui sont fournis par 2 atomes d'hydrate de potasse.

Lorsqu'on distille le xylite avec une lessive de potasse, il passe, selon Schweitzer, de l'hydrate d'oxide de méthyle, et la potasse se convertit en acétate; toutefois, l'auteur n'a pas démontré par des expériences directes jusqu'à quel point son assertion est exacte; ensuite il ne dit pas non plus si l'air intervient dans la réaction.

Si, dans la préparation du xylitate de potasse, on y ajoute plus d'alcali qu'il n'en faut pour produire ce sel, il se sépare, par l'addition de l'eau, une huile brun foncé, renfermant du mésite, ainsi que trois produits de décomposition : le *xylit-naphta*, le *xylit-oel* et le *xylit-harz*. Le potassium donne, avec le xylite, de l'acétate de potasse et ces mêmes produits de décomposition.

Mélangé avec de l'acide sulfurique concentré, le xylite brunit en s'épaississant. Lorsqu'on distille parties égales de xylite et d'acide sulfurique concentré, il passe du gaz sulfureux, et le liquide distillé se sépare en deux couches, dont

Digitized by Google

la supérieure se compose de mésite et de méthol ; les portions qui passent les premières renferment du xylite et du mésitène.

Quand on distille un mélange de 2 parties d'acide sulfurique concentré, 1 partie de xylite et 1 partie de bi-oxalate de potasse, il passe un nouveau produit de décomposition, le *mésitène;* à la fin il distille de l'oxalate d'oxide de méthyle, de l'acide acétique, du méthol et du sulfate d'oxide de méthyle.

2 parties de xylite, 2 parties de peroxide de manganèse et 3 parties d'acide sulfurique concentré donnent à la distillation de l'acide formique et de l'aldéhyde ; la formation de ce dernier produit n'a d'ailleurs pas été démontrée par l'analyse.

Par l'action du chlore sur le xylite, il se produit une combinaison renfermant : carbone 29,25, hydrogène 3,51, oxigène 8,92 et chlore 58,32—57,0. Schweitzer exprime cette composition par $C_{12} H_{16} O_3 Cl_8$. Il considère le xylite comme une combinaison d'oxide de méthyle avec un *acide hypo-acétyleux*, et qui renfermerait, pour la même quantité d'oxigène, deux fois autant de carbone et d'oxigène que l'acide acétique : $2 C_4 H_6 + O_3 + 2 C_2 H_6 O$.

Mésite. — C'est un liquide incolore, d'une odeur fort agréable et d'une saveur brûlante ; il brûle avec une flamme lumineuse, est plus léger que l'eau, et bout au-dessus de 70° ; il se dissout dans environ 3 parties d'eau (Schweitzer).

Lorsqu'on le met en contact avec de l'hydrate de potasse, il s'en sépare un sel de potasse qui fournit de l'acide acétique par la distillation avec l'acide sulfurique.

Il se comporte avec l'acide sulfurique concentré à peu près comme l'esprit de bois.

Lorsqu'on abandonne le xylite avec un excès d'hydrate de potasse, qu'on y ajoute de l'eau, et qu'on distille ensuite au bain-marie le liquide huileux qu'elle met en liberté, il passe du mésite jusqu'à 80° ; mais à une température élevée, il distille d'autres produits.

Suivant les analyses de Schweitzer, le mésite possède la

même composition que l'acétone; il le considère comme une combinaison d'oxide de méthyle avec un oxide hypothétique du radical acétyle : $C_2 H_6 O + C_4 H_6 O$.

Mésitène. — Sous ce nom, Schweitzer désigne un liquide éthéré qu'on obtient par la distillation de parties égales de xylite aqueux et d'acide sulfurique; dès que le produit distillé se sépare en deux couches, on change de récipient. On sépare le mésitène en saturant le produit par du chlorure de calcium.

C'est un liquide incolore, très fluide, d'une odeur éthérée fort agréable; sa densité est de 0,805; il bout à 65°, se dissout dans 3 parties d'eau, et brûle avec une flamme fuligineuse. La densité de sa vapeur a été trouvée égale à 2,875. Schweitzer y a trouvé : carbone 54,87, hydrogène 9,14, oxigène 35,99; il en déduit la formule $C_6 H_{12} O_3$.

Xylit-naphta. — Le produit qui passe à une température élevée (100-120°) dans la préparation du mésite par le xylite est du xylit-naphta souillé d'un peu de mésite et de xylit-oel; on l'obtient pur en le rectifiant à plusieurs reprises, jusqu'à ce que son point d'ébullition soit constant à 110°. En cet état, il est incolore, très fluide, d'une odeur de menthe et d'une saveur brûlante; il est plus léger que l'eau, miscible à l'éther, à l'alcool, à l'esprit de bois et au xylite, mais non à l'eau; il brûle avec une flamme claire et fuligineuse; son point d'ébullition est près de 110°.

L'analyse du xylit-naphta a donné 66,82 carbone, 11,08 hydrogène et 22,1 oxigène. Schweitzer en déduit la formule $C_{12} H_{24} O_3$.

Par l'action de l'hydrate de potasse sur ce corps, il se produit une masse noire, dont l'eau sépare une huile brune; la liqueur alcaline, sursaturée par de l'acide sulfurique, donne, à la distillation, de l'acide acétique et de l'esprit de bois. Mais l'auteur n'a pas contrôlé cette réaction par l'analyse des produits.

Xylit-oel et *xylit-harz.* — Ils se produisent l'un et l'autre par l'action d'un excès de potasse sur le xylite. Le xylit-oel passe à 200° dans la préparation du xylit-naphta. On re-

cueille à part les dernières portions, et on les rectifie de nouveau, en séparant ce qui passe avant 200°. On l'obtient aussi par l'action de l'acide sulfurique sur le xylite.

Le xylit-oel est incolore, plus léger que l'eau, miscible à l'alcool et à l'éther, d'une saveur amère et brûlante, d'une odeur particulière; il brûle avec une flamme claire et fuligineuse. L'analyse de ce corps a donné 80,47 — 81,38 carbone, 10,42 — 10,56 hydrogène, 9,11 — 8,26 oxigène. Schweitzer en déduit la formule $C_{12} H_{18} O$. Sous l'influence de l'air, à 40 ou 50°, cette huile se résinifie et donne du xylit-harz.

Ce dernier se trouve dans le résidu de la préparation du mésite, du xylit-naphta et du xylit-oel. Il est d'un brun rouge, mou et visqueux à 15-20°, cassant à froid, fusible au-dessous de 100°, plus pesant que l'eau, insoluble dans ce liquide, fort soluble dans l'alcool, l'éther et le xylite. Les sels de plomb n'en précipitent pas la solution. Il renferme en 100 parties : 78,85 carbone, 9,53 hydrogène, 11,62 oxigène. Formule : $C_8 H_{12} O$ (Schweitzer).

Il se forme une résine jaune, possédant la même composition lorsqu'on décompose le xylite par l'acide sulfurique concentré.

Méthol. — Parties égales de xylite et d'acide sulfurique concentré donnent à la distillation un produit qui se sépare en deux couches, dont la supérieure se compose principalement de méthol, mélangé d'acide sulfureux, de mésitène et de sulfate d'oxide de méthyle. Après avoir traité ce produit par une lessive de potasse, on le soumet à une nouvelle rectification; on recueille à part les premières et les dernières portions. Finalement, on rectifie sur de la chaux vive.

Le méthol est incolore, très fluide, plus léger que l'eau, bout à 175° environ, et présente une odeur semblable à l'essence de térébenthine. Il ne s'altère pas à l'air. Schweitzer y a trouvé 88,97 carbone et 11,02 hydrogène; formule : $C_4 H_6$. Quand on l'abandonne sur de l'acide sulfurique concentré, il noircit en dégageant du gaz sulfureux; l'eau en sépare alors trois couches. Neutralisée avec de la chaux, la

Digitized by Google

couche aqueuse donne un sel renfermant 38,45 carbone, 4,90 hydrogène, 41,52 acide sulfurique et 16,02 chaux. Schweitzer en déduit la formule $C_{12} H_{18} S_2 O_6$, $Ca\ O$, qui exigerait 14,90 chaux.

Mésite de Reichenbach. — Les produits les plus volatils du goudron de bois ont donné à Reichenbach un liquide incolore, qui ne se mêlait pas à l'eau en toute proportion, et qu'il appelle *mésite*. La même substance a été rencontrée plus tard par Berzélius dans l'esprit de bois du commerce ; elle s'obtient, suivant ce chimiste, avec facilité et en grande quantité, quand on rectifie l'esprit de bois au bain-marie et qu'on sature par du chlorure de calcium les produits volatils qui passent les premiers ; le mésite se sépare alors à l'état d'un liquide limpide et éthéré.

Suivant Reichenbach, ce corps bout à 62°, possède une densité de 0,805 à 15°, et se mélange avec 3 parties d'eau. Les expériences de Berzélius démontrent que le mésite se compose en plus grande partie d'acétate d'oxide de méthyle. En effet, l'hydrate de chaux le dédouble en acétate et en esprit de bois ; il est d'ailleurs difficile d'effectuer cette décomposition d'une manière complète.

Cette réaction prouve naturellement qu'on ne saurait trouver du mésite dans l'esprit de bois provenant des fabriques qui emploient la chaux pour rectifier celui-ci, et qu'il doit se rencontrer, au contraire, en abondance dans l'esprit de bois qui n'est pas soumis à ce genre d'opération. Des expériences qui ont été faites à cet égard dans le laboratoire de Giessen démontrent, en effet, que l'esprit de bois de France (Thann, département du Haut-Rhin) ne contient que des traces de ce corps, tandis que l'esprit de bois d'Angleterre en renferme jusqu'au quart de son volume (Sangaletti et Strecker).

En saturant ce dernier par du chlorure de calcium, et rectifiant au bain-marie, on obtient un liquide limpide, entièrement miscible à l'eau, et qui, mélangé avec une solution saturée de sel marin, se divise en deux couches dont la

supérieure est éthérée; la couche inférieure et aqueuse renferme un corps combustible qui se mélange en toutes proportions avec l'eau. La couche supérieure se dissout dans trois fois son volume d'eau, et peut en être séparée de nouveau quand on sature la solution avec du sel marin. Traitée ainsi à plusieurs reprises, et rectifiée sur du chlorure de calcium, elle bouillait à 60°, et donnait à l'analyse : carbone 51,59, hydrogène 9,13, oxigène 39,28 (l'acétate d'oxide de méthyle pur eût donné : carbone 49,15, hydrogène 8,03, oxigène 42,82). Abandonné pendant une nuit avec un lait de chaux très épais, cette huile se prit en une masse cristalline, d'où la chaleur du bain-marie expulsait une petite quantité d'un liquide éthéré, bouillant à 71°, et renfermant : carbone 57,2, hydrogène 10,97, oxigène 31,77. Ce liquide ayant été séparé, on mélangea avec de l'eau le résidu, qui contenait une grande quantité d'acétate de chaux, et on le soumit à une nouvelle distillation; il passa alors une petite quantité d'un liquide inflammable, miscible à l'eau, et qui donna à l'analyse : carbone 39,92, hydrogène 11,24, oxigène 48,80. Ces nombres ne coïncident pas entièrement avec la composition de l'esprit de bois, mais ils s'en rapprochent beaucoup.

Le corps préparé d'après le procédé de Berzélius était donc évidemment un mélange d'acétate d'oxide de méthyle et d'une autre substance bien plus carbonée. La formule qui correspondrait à celle-ci est $C_{26} H_{50} O_{15}$. La chaux la dédouble en acide acétique 3 ($C_4 H_6 O_3$) et en un produit volatil dont la composition est représentée par $C_{14} H_{32} O_6$ ou bien $C_7 H_{16} O_3$ (Strecker).

La solution de sel marin qui avait servi à la préparation de ce corps fut aussi soumise à la distillation; elle donna un produit que le chlorure de calcium divisa en deux couches, dont la supérieure paraissait être identique avec le liquide dont on vient de parler. La couche inférieure était sirupeuse, et donnait à la distillation un liquide inflammable, miscible à l'eau, et renfermant : carbone 55,05,

hydrogène 9,98, et oxigène 34,97 ; ces nombres conduiraient à la formule $C_{21} H_{46} O_{10}$. L'un et l'autre liquide se distinguent en ce qu'ils s'épaississent par l'acide sulfurique concentré, en se colorant en rouge brun (STRECKER).

Créosote.

Depuis les temps les plus reculés, on sait que la fumée et les liquides provenant de la distillation sèche des matières végétales, comme le vinaigre de bois et l'eau de goudron, possèdent la propriété remarquable de préserver la chair de la pourriture, sans la rendre impropre à la nutrition. Les anciens Égyptiens employaient à l'embaumement de leurs cadavres principalement le liquide provenant de la distillation sèche des bois qui renfermaient des résines odorantes ; mais on ne connaissait pas le principe auquel il doit son efficacité, et l'on savait seulement que les parties huileuses et empyreumatiques jouissaient particulièrement de cette propriété.

C'est dans ces derniers temps que REICHENBACH a réussi à isoler ce principe, qu'il appelle *créosote*, des mots grecs κρεας, chair, et σώζω, je conserve. Ce corps se forme dans la distillation sèche du bois et de la plupart des substances végétales, en société de beaucoup d'autres substances, telles que la paraffine, l'eupione, la picamare, la naphtaline, l'acide acétique, l'eau, etc.

REICHENBACH extrait la créosote du vinaigre de bois brut, en l'échauffant à 75° c., et le saturant de sulfate de soude effleuri, jusqu'à ce qu'il en reste une certaine quantité à l'état insoluble ; il se sépare alors une huile foncée, et le vinaigre de bois se décolore presque entièrement. On décante cette huile pendant qu'elle est encore chaude, pour l'abandonner pendant quelques jours dans un endroit frais ; il s'en sépare encore beaucoup de vinaigre ainsi que du sulfate de soude en cristaux. Après l'avoir dépouillée de ces parties, on la chauffe de nouveau, et l'on y ajoute du carbonate de potasse tant qu'il y a effervescence. Après que le mélange s'est refroidi, on laisse déposer et l'on décante l'huile avec précaution pour la distiller avec de l'eau.

L'huile distillée est jaunâtre et brunit promptement à l'air; on l'agite pendant quelques minutes avec de l'acide phosphorique fort étendu, en répétant plusieurs fois ce traitement, puis on lave l'huile avec de l'eau jusqu'à disparition complète de la réaction acide. Cette opération a pour but d'enlever les matières brunes ainsi que l'ammoniaque.

Ensuite on distille de nouveau l'huile et on la dissout dans une lessive de potasse de 1,12; il se sépare alors un peu d'eupione qu'on enlève de la solution; puis on fait rapidement bouillir celle-ci dans un vase ouvert, jusqu'à ce qu'elle devienne brune; après qu'elle est refroidie, on y ajoute un excès d'acide sulfurique dilué, de manière à mettre l'huile en liberté. On rectifie celle-ci par la distillation, et on répète le traitement par la potasse jusqu'à ce que celle-ci ne brunisse plus et ne prenne plus qu'une teinte rougeâtre. Enfin on mélange l'huile avec une solution concentrée de potasse, et l'on distille tant qu'il passe un liquide limpide.

On peut obtenir la créosote avec le goudron de bois (surtout de hêtre) en le distillant jusqu'à ce qu'il ait pris une consistance poisseuse; il se produit alors trois couches de liquide dont on enlève avec précaution celle qui est dessous. Dans le cas où les liquides se seraient mélangés, on les rectifie doucement, et l'on met de côté le produit tant qu'il surnage l'eau; ce produit renferme beaucoup d'eupione: puis on distille plus rapidement jusqu'à l'apparition de nuages blancs de paraffine, et on arrête alors la distillation. L'huile restante est traitée, comme précédemment, par le carbonate de potasse, et rectifiée avec précaution; le produit, plus pesant que l'eau, est traité à plusieurs reprises par de l'eau aiguisée avec de l'acide phosphorique, puis par de la potasse caustique et par de l'acide sulfurique. Enfin on la rectifie de nouveau, et l'on répète ces opérations jusqu'à ce que l'huile ne se colore plus à l'air, et qu'elle passe limpide à une température élevée.

Le vinaigre de bois renferme environ 1 1/2 p. c. de créosote; dans le goudron de bois, il y en a jusqu'à 20 ou 25 p. c. L'eupione qu'on en sépare à l'aide de la potasse contient en-

Digitized by Google

core de la créosote qu'on peut extraire par de nouvelles quantités de cet agent.

Le goudron de houille et celui qu'on obtient dans la distillation des matières animales fournissent aussi de la créosote par un semblable procédé.

Koene a obtenu plus de créosote avec le goudron de tourbe qu'avec le goudron de sapin. 1 livre du premier a fourni 10 drachmes de créosote pure. Le produit distillé de ce goudron renferme beaucoup de naphtaline qu'on en sépare par la cristallisation et par la pression.

Suivant Calderini, on obtiendrait plus de créosote avec le goudron de bois, en y ajoutant de la chaux, avant de la soumettre à la distillation.

La créosote constitue un liquide incolore, transparent, huileux et assez fluide, d'une densité de 1,037, et d'un très fort pouvoir réfringent; elle ne conduit pas l'électricité. Elle est légèrement grasse au toucher, et produit sur le papier une tache grasse qui disparaît au bout de quelque temps. Son odeur est désagréable, non fétide, mais très pénétrante; elle ressemble, quand on la respire de loin, à celle de la viande fumée ou du castoréum, et persiste longtemps. Sa saveur est fort âcre et brûlante, avec un arrière-goût douceâtre.

Une goutte de créosote appliquée sur la langue y détermine une tache blanche; elle attaque en général l'épiderme et le désorganise sans causer d'inflammation; sa vapeur irrite les yeux, et c'est à elle que la fumée doit son action douloureuse sur ces organes.

Prise intérieurement, la créosote agit comme un poison violent. Elle n'a aucune action, ni acide ni alcaline, sur les couleurs végétales. Elle se vaporise déjà à la température ordinaire, et bout à 203°, en distillant sans altération à l'abri du contact de l'air. Quand on la fait bouillir pendant quelque temps à l'air, elle prend une légère teinte rose. Bouillie avec du minium ou avec du peroxide de manganèse, elle n'en éprouve aucune altération. Elle ne se congèle pas à 27°. A l'aide d'une mèche, elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse; seule, elle ne s'enflamme que difficilement.

Digitized by Google

Quand on fait passer sa vapeur à travers un tube chauffé au rouge, elle dépose beaucoup de suie, du charbon en lamelles semblables au graphite, de la naphtaline, et une substance sébacée, mais point d'eau; en même temps, elle développe beaucoup de gaz qui brûle avec une flamme claire sans fumée, et en répandant des étincelles rouges de naphtaline en combustion.

L'acide nitrique agit vivement sur la créosote, en produisant des vapeurs rutilantes; le liquide se colore en rouge jaunâtre, brunit et se résinifie; si l'acide est concentré, le mélange s'échauffe au point de faire explosion.

Elle absorbe le chlore en rougissant, développe de l'acide hydrochlorique, et produit de la résine. Le brome l'attaque aussi avec énergie, en la colorant en rose. L'iode s'y dissout en abondance, en produisant un liquide brun-rouge.

L'acide sulfurique concentré la colore à froid en rose, puis en pourpre, et enfin en rouge foncé *; à chaud le mélange noircit en développant du gaz sulfureux; l'acide sulfurique étendu n'y agit pas plus que l'acide hydrochlorique.

Le bioxide de mercure, chauffé avec la créosote, se réduit à l'état métallique; le liquide rougit d'abord et finit par brunir en s'épaississant; et si l'on maintient l'échauffement, toute la créosote se convertit en une résine cassante à froid.

Le potassium y développe beaucoup de gaz, en se transformant en partie en potasse qui s'y dissout; si l'on chauffe le mélange à l'abri de l'air, il s'épaissit beaucoup sans se colorer; mais le contact de l'air le rend brun. Une fois épaissie, la masse n'est plus sensiblement attaquée par le potassium. En distillant le mélange, on obtient la plus grande partie de la créosote sans altération, tandis que le reste se charbonne. Le sodium agit d'une manière semblable, mais avec plus de lenteur.

Suivant les analyses de J. L., la créosote du commerce

* Quand on ajoute de l'eau au liquide rouge, il s'y dissout un acide copulé qui donne, avec la baryte et l'oxide de plomb, des sels solubles, mais non cristallisables. C. G.

renferme : carbone 75,56, hydrogène 7,78, oxigène 16,66 *.

La créosote est peu soluble dans l'eau. 100 parties de ce liquide en dissolvent, à la température ordinaire, 1,25 parties; à l'ébullition 4,25 parties; mais la plus grande partie de la créosote s'en précipite par le refroidissement. La solution présente une saveur très brûlante, avec un arrière-goût douceâtre; elle a l'odeur de la fumée, lors même qu'elle ne contient que $\frac{1}{10000}$ de créosote. Les acides et les alcalis n'agissent pas sur la solution d'une manière très sensible; toutefois ils finissent par lui communiquer une teinte jaune ou rougeâtre. Les sels ajoutés à la solution en quantité suffisante en séparent la créosote.

L'acide permanganique est rapidement décoloré par la solution de créosote. Celle-ci réduit aussi peu à peu la solution du nitrate d'argent, de l'acétate d'argent, et du nitrate de mercure. Le chlore la fait louchir et en sépare une huile rouge et pesante; l'eau bromée agit de même.

La solution d'or en est rapidement réduite; celle de platine y occasionne, au bout de quelque temps, un précipité brun et résinoïde. L'acétate et le sous-acétate de plomb ne précipitent pas la solution de créosote pure; mais si elle renferme de l'ammoniaque, il s'y produit un précipité blanc. Le persulfate de fer en est troublé, en séparant un précipité rouge-brun qui se dissout dans l'alcool en déposant du protosulfate de fer; la partie dissoute donne, par l'évaporation, une résine jaune-rougeâtre. La solution de gélatine ne précipite pas celle de créosote.

La solution de créosote conserve parfaitement la viande

* M. Deville a fait tout récemment des analyses de créosote sur des échantillons différents, provenant soit de la fabrique de Pelletier (1 et 2), soit de M. Reichenbach lui-même (3 et 4). Voici ses résultats :

	1.		2.		3.		4.
Carbone. . .	72,30	—	72.54	—	72,92	—	72,28
Hydrogène .	7,60	—	7,60	—	8,16	—	8,15
Oxigène. . .	21,13	—	19,86	—	19,92	—	19,57

Le carbone est calculé d'après l'ancien poids atomique, la combustion n'ayant pas été complétée par un courant de gaz oxigène. C. G.

Digitized by Google

fraîche : en général elle préserve de la pourriture les parties végétales et animales ; mais les animaux vivants, les poissons, les insectes, périssent dans l'eau de créosote ; elle agit de même sur les plantes. Comme elle coagule l'albumine, elle s'emploie avec succès comme hémostatique, pour arrêter le sang des blessures.

Bien qu'elle n'ait aucune réaction, ni acide ni alcaline, elle se combine néanmoins avec les acides et les bases. L'acide phosphorique de 1,135 dissout à chaud $\frac{1}{30}$ de créosote; réciproquement 30 parties de créosote dissolvent 1 partie d'acide phosphorique. L'acide citrique dissout à chaud $\frac{1}{20}$ de créosote ; une partie s'en sépare par le refroidissement. Les acides tartrique, paratartrique, oxalique, succinique et benzoïque, se comportent d'une manière semblable. Les acides gras se dissolvent en grande quantité dans la créosote. L'acide nitro-picrique s'y dissout à chaud en toutes proportions ; la solution est jaune et ne se trouble pas par le refroidissement.

De tous les acides, l'acide acétique est celui qui présente la plus forte affinité pour la créosote ; à l'état concentré, il la dissout en toutes proportions, et même l'acide étendu d'eau en dissout encore beaucoup. Les sels très solubles séparent la majeure partie de la créosote de la solution diluée. L'acide borique se dissout aussi à chaud dans la créosote ; mais il s'en sépare par le refroidissement en plus grande partie. L'acide hydrochlorique ne dissout pas mieux la créosote que ne le fait l'eau ; mais 10 parties de créosote dissolvent environ 1 partie de cet acide ; l'acide hydriodique s'y dissout mieux.

La potasse a aussi une grande affinité pour la créosote ; l'hydrate de potasse s'y dissout avec échauffement, en donnant une combinaison huileuse et épaisse qui se prend peu à peu en paillettes nacrées. Celles-ci fondent par la chaleur ; elles tombent à l'air en déliquescence, et se dissolvent aisément dans l'eau. Si l'on distille la solution, il passe de la créosote et de l'eau ; si la potasse y est en grand excès, elle retient opiniâtrément un peu de créosote. Les acides et même l'acide

Digitized by Google

carbonique en séparent la créosote. La combinaison potassique rougit à l'air et finit par se décomposer en brunissant.

La soude se comporte comme la potasse. La chaux et la baryte, prises en combinaison avec de l'eau, forment avec la créosote des composés onctueux qui durcissent à l'air, deviennent pulvérulents, et se dissolvent fort peu dans l'eau.

L'ammoniaque dissout aussi la créosote avec facilité ; la combinaison rougit à l'air. L'oxide de cuivre hydraté se dissout à chaud dans la créosote avec une couleur brune.

La créosote dissout aussi plusieurs sels, en produisant une espèce de sels doubles. Lorsqu'on sature avec précaution par de l'acide sulfurique une solution concentrée de créosote dans la potasse, il se produit au moment de la neutralisation une grande quantité de paillettes nacrées de *sulfate de potasse et de créosote.*

Elle se combine intimement avec le chlorure de calcium ; la combinaison n'est pas décomposée par la chaleur ; on ne peut donc pas employer ce chlorure pour dessécher la créosote.

Les acétates à base de potasse, de soude, d'oxide de zinc ou de plomb, se dissolvent à chaud dans la créosote en grande quantité ; la solution laisse déposer, par le refroidissement, des sels cristallisés renfermant de la créosote. A chaud, le vert-de-gris est décomposé par la créosote ; il s'y dissout de l'acide acétique ainsi que de l'oxide de cuivre, avec une couleur brune. Les acétates de mercure et d'argent sont réduits à chaud par la créosote.

L'alcool, l'éther, l'éther acétique, le sulfure de carbone, l'huile de pétrole et l'eupione dissolvent la créosote en toutes proportions.

La paraffine s'y dissout en grande quantité lorsque la créosote renferme de l'eupione. La naphtaline s'y dissout aussi en abondance. La plupart des résines, des baumes, des corps gras et des huiles essentielles s'y dissolvent également.

Le camphre et l'indigo en sont dissous ; de même les alcalis, la salicine, la ménispermine, etc.

Digitized by Google

Le sucre et la gomme sont insolubles dans la créosote.

L'*aqua Binelli*, employée en Italie il y a une trentaine d'années, et dont la préparation était tenue secrète, n'était autre chose, suivant Berzélius, qu'une solution aqueuse de créosote impure.

Picamare.

Ce corps, également découvert par Reichenbach, accompagne la créosote dans la distillation du goudron. On l'obtient en mélangeant le produit brut de la distillation avec 8 parties d'une lessive de potasse de 1,15, et réduisant le mélange à une densité de 1,08 à 1,10 par des distillations successives. A froid, on y voit alors cristalliser, au bout de quelques jours, des cristaux de *picamarate de potasse*, tandis que la créosote reste en dissolution. On sépare ces cristaux, on les décompose à l'aide d'un acide, et l'on purifie par la distillation la picamare mise ainsi en liberté.

C'est une huile incolore, d'une densité de 1,10; elle est grasse au toucher, et possède une odeur faible; sa saveur est brûlante et fort amère; de là son nom (du latin *Pix amarus*). A la température ordinaire, elle ne se volatilise pas sensiblement à l'air et ne s'y altère pas à froid. Bouillie avec du minium, elle le noircit, ce qui la distingue de la créosote.

Elle bout vers 270° et ne se solidifie pas encore à — 16°; elle n'a aucune réaction sur les couleurs végétales. Elle est fort peu soluble dans l'eau; mais elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool, l'éther, l'esprit de bois, le sulfure de carbone et l'huile de pétrole, mais non dans l'eupione. Elle ne dissout pas non plus la paraffine.

Elle se combine avec le chlore, le brome, l'iode, le soufre, le sélénium, le phosphore. Elle dissout les résines; le caoutchouc y est insoluble; les graisses ne s'y dissolvent qu'en petite quantité.

L'acide sulfurique la dissout sans altération; l'acide nitrique la détruit. Le potassium y développe avec lenteur des bulles de gaz; le nitrate d'argent en est réduit; à l'aide d'une

Digitized by Google

mèche, elle brûle avec une flamme fuligineuse. Elle n'agit pas sur l'épiderme comme la créosote ; elle n'est probablement pas vénéneuse.

Avec les alcalis, elle forme des combinaisons cristallines. On obtient le picamarate de potasse en dissolvant la picamare à chaud dans de la potasse de 1,15. La combinaison cristallise par le refroidissement en aiguilles brillantes que l'on prive de l'excès de potasse à l'aide de l'alcool; elle est peu soluble dans une lessive de potasse, et peut donc être précipitée de sa solution par cet alcali. Les cristaux ont une réaction alcaline; l'eau les décompose en un sel basique, en même temps qu'elle sépare de la picamare. L'alcool absolu les décompose aussi; s'il est aqueux, il les dissout à chaud, mais le sel s'y dépose de nouveau par le refroidissement.

100 parties de picamarate de potasse ont donné 32 parties de carbonate de potasse, correspondant à 21,8 potasse caustique; d'après cela, le poids atomique de la picamare serait égal à 2,117. On n'en a pas fait l'analyse élémentaire; on sait seulement qu'elle renferme de l'oxigène.

Le picamarate de soude ressemble à la combinaison précédente, et cristallise encore plus facilement; si le poids atomique 2,117 est exact, ce sel renferme, en 100 parties, 15,5 parties de soude et 84,5 parties de picamare.

Lorsqu'on mélange la picamare avec de l'ammoniaque caustique, elle se prend en masse; une partie du produit se dissout par l'échauffement; la portion non dissoute fond et redevient cristalline par le refroidissement; la solution dépose le picamarate d'ammoniaque à l'état cristallisé.

Quand on mélange ce dernier avec du chlorure de calcium, il s'y dépose, au bout de quelque temps, un sel de chaux peu soluble, en aiguilles réunies par groupes concentriques. Le picamarate de baryte constitue un précipité terreux.

Paraffine.

Ce carbure d'hydrogène, découvert par Reichenbach, se produit dans la distillation sèche des substances organiques,

Digitized by Google

et notamment des matières résinoïdes, grasses ou cireuses; il se rencontre dans la suie et dans le goudron.

Sa composition est $C H_2$, suivant Jules Gay-Lussac; selon Lewy, il renferme $C_{20} H_{42}$.

On obtient la paraffine, d'après Reichenbach, en distillant avec précaution le goudron de bois; il passe alors une huile lourde et une huile légère. On décante la première et on la soumet à une nouvelle distillation; le produit est huileux et renferme en suspension des paillettes cristallines. On le mélange avec de l'alcool ordinaire, qui le trouble et en sépare la paraffine.

Pour la purifier, on la met en digestion avec de l'acide sulfurique concentré, puis on la lave, on la dissout dans l'alcool, et l'on fait fondre les cristaux dans l'eau bouillante.

La cire donne à la distillation sèche une matière butyreuse qui, traitée par les alcalis, l'eau, l'alcool, etc., fournit également de la paraffine pure (Ettling).

Elle cristallise en aiguilles ou en lamelles entièrement blanches, dont la forme primitive est un prisme rectangulaire à quatre pans. Fondue, elle donne après le refroidissement une masse diaphane semblable au blanc de baleine, légèrement nacrée, d'une texture cristalline, douce au toucher et friable. Elle ne produit pas de taches grasses sur le papier, n'a ni odeur ni saveur, et possède une densité de 0,870. Elle ne conduit pas l'électricité, fond à + 43°75 en une huile incolore, et distille sans altération par une forte chaleur. Présentée en masse à une flamme, elle ne prend pas feu; mais sa vapeur s'enflamme aisément et brûle avec une flamme brillante, non fuligineuse.

Ce corps se distingue par sa grande indifférence envers les agents chimiques; c'est aussi ce qui lui a valu son nom (de *parum affinis*). Ni le chlore ni les acides nitrique, sulfurique et hydrochlorique ne l'attaquent à chaud *; le potas-

* M. Lewy a fait plusieurs tentatives pour obtenir des produits dérivés de la paraffine sous l'influence de divers agents chimiques. Le chlore, suivant lui, a une action non équivoque, et donne, dans des circonstances favorables, un corps cristallisé contenant beaucoup de chlore. C. G.

sium et les alcalis ne l'attaquent pas non plus. Toutefois l'acide sulfurique fumant le décompose, surtout à chaud (Jules Gay-Lussac).

La paraffine est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool; elle se dissout, au contraire, aisément dans l'éther, les huiles essentielles, moins bien dans les huiles grasses.

Eupione.

Formule, suivant Hess, $C_5 H_{12}$. — Elle a été découverte par Reichenbach, et se rencontre, comme la paraffine, dans les produits de la distillation sèche de certaines matières organiques. Son nom dérive des mots grecs πιὸν, graisse, et εὖ, particule qui signifie bon, pur.

Elle se forme à la distillation sèche des matières organiques, dans les mêmes circonstances que la paraffine. On peut la séparer de cette dernière par des distillations ménagées. L'huile de goudron en fournit le plus; on peut aussi l'obtenir avec l'huile de colza, en en agitant vivement de petites quantités avec $\frac{1}{4}$ d'acide sulfurique concentré, et distillant le liquide jaune clair qui vient surnager le mélange rouge et lourd, avec son poids d'acide sulfurique concentré et avec un peu de nitre; on pousse la distillation jusqu'à ce que les $\frac{3}{4}$ aient passé, et l'on répète l'opération avec l'acide sulfurique, sans nitre. On purifie le produit en le lavant à plusieurs reprises avec de la potasse et avec de l'eau, rectifiant, desséchant dans le vide sur de l'acide sulfurique, et traitant par le potassium jusqu'à ce que ce métal ne se colore plus.

L'eupione constitue un liquide incolore, aussi fluide que l'alcool, non gras, mais un peu moins doux au toucher que l'eau, insipide et d'une odeur agréable; sa densité est de 0,740. Elle est volatile, s'évapore lentement à la température ordinaire, sans laisser de résidu, produit sur le papier une tache grasse qui disparaît au bout de quelque temps, et ne conduit pas l'électricité. A la température ordinaire, elle ne prend pas feu à l'approche d'un corps enflammé; mais quand

Digitized by Google

elle est en ébullition, elle brûle avec une flamme brillante sans déposer de suie.

Envers la plupart des agents, elle se comporte d'une manière aussi indifférente que la paraffine. L'oxigène de l'air, l'acide nitrique, l'acide sulfurique, le potassium, les alcalis, les oxides des métaux pesants ne l'attaquent pas. Elle absorbe, il est vrai, du chlore, mais ce gaz s'en dégage de nouveau par l'échauffement. Elle dissout à chaud le soufre et le phosphore.

Elle est complétement insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool ordinaire, plus soluble dans l'alcool absolu, l'éther, les huiles essentielles et les huiles grasses. Elle dissout en grande quantité les graisses solides, la naphtaline, le camphre, la cire et la paraffine. Quant aux résines, elle ne les dissout que difficilement et d'une manière incomplète. A chaud, elle dissout complétement le caoutchouc; la solution se dessèche à l'air en un vernis.

Suivant les expériences de Hess, l'eupione serait le produit de l'action de l'acide sulfurique sur les huiles empyreumatiques; il avait trouvé dans ces dernières CH_2; or 6 atomes chauffés avec 2 atomes d'acide sulfurique donneraient :

1	at. d'eupione		C_5 H_{12}	
1	— d'acide carbonique		C	O_2
2	— d'acide sulfureux	S_2		O_4
6	— d'hydrogène carboné		C_6 H_{12}	
2	— d'acide sulfurique	S_2		O_6

Capnomore.

Ce corps, découvert par Reichenbach, se trouve aussi dans l'huile du goudron de hêtre, et en général dans les produits de la distillation de beaucoup de matières organiques. Son nom dérive de deux mots grecs : καπνος, fumée, et μοῖρα, partie.

Pour l'obtenir, on fractionne les produits de la distillation

de l'huile de goudron; les dernières portions huileuses et pesantes renferment du capnomore en société de créosote, etc. On les sature avec du carbonate de potasse afin de neutraliser l'acide acétique, et l'on agite l'huile ainsi séparée avec une lessive de potasse de 1,20. Après que le liquide s'est clarifié, on le porte à l'ébullition pour chasser l'eupione, et on le sature par de l'acide sulfurique. L'huile qui se sépare alors est mélangée plusieurs fois avec des solutions de potasse de plus en plus faibles, et distillée presque jusqu'à siccité; le produit distillé est soumis de nouveau au même traitement jusqu'à ce que tout se dissolve sans résidu dans une lessive très faible de potasse. Les dernières portions insolubles dans cette lessive sont les plus riches en capnomore.

On le sépare de la créosote en l'agitant de nouveau avec une lessive de potasse de 1,20; après en avoir décanté l'huile insoluble, on sature l'acide sulfurique par de l'ammoniaque, on décante de nouveau, et l'on soumet l'huile à la rectification. Vers la fin, quand le résidu commence à se dessécher, il passe du capnomore; après l'avoir rectifié une dernière fois, on le dessèche sur du chlorure de calcium. On peut le considérer comme pur, quand il offre une odeur aromatique et qu'il ne bleuit plus par l'acide sulfurique.

Le capnomore est une huile incolore, limpide et volatile, douée d'un fort pouvoir réfringent, d'une odeur de gingembre, et d'un arrière-goût styptique. Sa densité est de 0,9775. Il est entièrement neutre, ne conduit pas l'électricité, bout à + 185°, et distille sans altération; à l'aide d'une mèche, il brûle avec une flamme fuligineuse. Il est fort peu soluble dans l'eau, et se dissout dans l'alcool, l'éther, les huiles essentielles et les huiles grasses. Il dissout le phosphore, le soufre et le sélénium. Il s'unit au chlore en dégageant de l'acide hydrochlorique.

Il se mélange à l'acide sulfurique avec une couleur rouge, en produisant une combinaison copulée. Le sulfocapnomorate de potasse est cristallisable. L'acide nitrique le convertit en acide oxalique, acide nitro-picrique, et une autre substance cristalline qui n'a pas encore été examinée.

Digitized by Google

Le capnomore est dissous par l'acide acétique ; de son côté, il dissout plusieurs acides organiques. Le potassium et le sodium l'attaquent peu ; les alcalis et les terres alcalines ne le décomposent pas davantage

Cédrirète.

Pour obtenir ce corps, suivant Reichenbach, on sature par du carbonate de potasse l'huile de goudron ; on la traite ensuite par de la potasse caustique afin de séparer l'eupione, le capnomore et la mésite, et l'on sature la potasse par de l'acide acétique. Il s'en sépare alors une huile dont une certaine portion reste en dissolution dans l'acétate de potasse et peut en être séparée par la distillation. Dès que le liquide qui passe précipite en rouge par le protosulfate de fer, on recueille ce qui passe alors, car c'est du cédrirète.

Ce corps cristallise, dans une solution de protosulfate de fer, en aiguilles rouges déliées et inflammables. La chaleur le décompose ; l'acide sulfurique le dissout avec une couleur bleue ; l'acide nitrique le décompose complétement. Il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther, l'essence de térébenthine, l'eupione, la picamare, le capnomore et l'huile de pétrole. Il se dissout dans la créosote avec une couleur pourpre, et en est précipité par l'alcool à l'état cristallin. C'est à lui que sont dues probablement les différentes nuances de couleur du goudron de bois.

Pittacalle.

Quand on sature par de la potasse les dernières solutions de l'huile de goudron, de manière qu'elles n'aient plus qu'une légère réaction acide, et qu'on y ajoute ensuite de l'hydrate de baryte, l'huile prend une teinte bleu foncé quand on la dessèche à l'air. La baryte seule occasionne cette réaction. Reichenbach n'a pas publié la méthode qu'il emploie pour obtenir la pittacalle à l'état de pureté. Ce corps se présente à l'état de masses cassantes d'un bleu foncé, et qui, par le

frottement, prennent de l'éclat métallique; il est sans odeur ni saveur, ne distille pas sans décomposer, et fournit de l'ammoniaque à la distillation sèche. Il est insoluble dans l'eau et soluble dans les acides; les alcalis ne le précipitent avec sa couleur que de sa solution dans l'acide acétique; cette solution se colore en bleu par la moindre trace d'alcali.

La pittacalle se combine avec l'alumine et peut être précipitée sur les tissus, en donnant un bleu qui n'est pas altéré par la lumière, l'eau, le savon, l'ammoniaque, le vin et l'urine. Son nom vient du grec πιττα, résine, et καλλος, beau; sa composition n'a pas encore été déterminée.

Chrysène et *Pyrène*.

Ces deux corps, découverts par Laurent, sont les produits de la distillation sèche des corps gras et résineux, ainsi que de la houille; on les extrait, par de nouvelles distillations, du goudron du gaz de l'éclairage. Les produits qui passent les derniers se composent d'une masse molle, jaune ou rougeâtre, et d'une huile épaisse dans laquelle on distingue des paillettes cristallines; ce qui se condense dans le col de la cornue se compose en plus grande partie de chrysène; le récipient renferme du pyrène. On peut les séparer par l'éther, où le pyrène seul se dissout aisément. Celui-ci se dépose à l'état cristallisé quand on place la solution éthérée dans un mélange réfrigérant.

Chrysène. — Formule : $C_3 H_2$ (Laurent). — A l'état pur, il est jaune, pulvérulent, cristallin, sans odeur ni saveur, insoluble dans l'eau et l'alcool, fort peu soluble dans l'éther; il se dissout un peu dans l'essence de térébenthine bouillante et s'y dépose à l'état cristallisé.

L'acide nitrique, le brome et le chlore, ainsi que l'acide sulfurique concentré, décomposent le chrysène. De petites quantités de chrysène se colorent à chaud en beau vert, au contact de l'acide sulfurique concentré.

Le chrysène fond à 230 — 235°, et se concrète par le refroidissement en aiguilles; il se volatilise à une température

Digitized by Google

élevée, en se décomposant en partie; il s'enflamme sur des charbons ardents. Il possède la même composition que l'idrialine.

Sous l'influence de l'acide nitrique il donne du *nitrite de chrysénase*, $C_{12} H_6 O_4 N_2$, combinaison rouge-jaunâtre et insoluble ; une action prolongée du même acide produit du *nitrite de chrysénèse* $C_{24} H_{10} N_4 O_9$.

Pyrène. — Formule : $C_{10} H_4$ (Laurent). — Le pyrène cristallise dans l'alcool en lamelles rhomboïdales microscopiques; il est insipide et inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther; il fond entre 170 et 180°, et se concrète en une masse feuilletée et cristalline. Une chaleur plus élevée le volatilise sans altération. L'acide sulfurique le charbonne. Sous l'influence de l'acide nitrique, il donne du *nitrite de chrysénase*, $C_{15} H_{10} O_4 N_2$ (Laurent).

Huile et résine empyreumatiques.

Les produits de la distillation du bois sont toujours accompagnés de substances huileuses ou emplastiques, plus ou moins colorées, qui forment la masse principale du goudron. Celui-ci renferme en outre une quantité considérable d'ammoniaque dont on trouve d'ailleurs une certaine quantité en combinaison avec l'acide acétique contenu dans le liquide aqueux.

Privé des substances volatiles par plusieurs distillations avec de l'eau, le goudron finit par laisser une substance résinoïde qui se combine aisément avec les alcalis.

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DES LIGNITES.

Parmi les produits de la distillation sèche des lignites, on remarque surtout une matière butyreuse et empyreumatique, dont on a fait d'heureuses applications en médecine, selon le docteur Lucas, pour la guérison des affections goutteuses et des paralysies.

Les lignites renferment des quantités fort variables d'une

Digitized by Google

substance soluble dans l'alcool et l'éther, et dont les propriétés participent de celles des résines et de la cire fossile; c'est cette substance qui fournit la matière butyreuse à la distillation sèche.

Bley a obtenu, avec 18 kilogr. de lignites, 180 grammes d'une huile empyreumatique douée de la consistance du beurre, d'une couleur grise, et d'une odeur pénétrante semblable à celle des huiles animales empyreumatiques; de plus, une résine dont l'odeur ressemblait à celle du castoréum. Le liquide aqueux qui avait passé à la distillation possédait une réaction alcaline, et contenait du sulfate d'ammoniaque, de l'acétate d'ammoniaque, ainsi que du sel ammoniac. L'huile contenait aussi, suivant Bley, de la créosote. J.-E. Simon a obtenu, par une nouvelle rectification du goudron de de lignite, une huile volatile renfermant de la paraffine, et donnant avec l'acide nitrique une résine semblable au musc artificiel (tom. II, pag. 211).

PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DE LA HOUILLE.

La houille soumise à la distillation sèche donne d'abord des gaz inflammables composés d'un mélange de gaz des marais, de gaz oléfiant, d'hydrogène sulfuré et d'hydrogène; les proportions de ces gaz varient suivant la température à laquelle on opère, et s'apprécient d'une manière approximative par la densité du mélange. On sait que le gaz oléfiant se décompose à une température élevée en charbon et en gaz des marais, et que ce dernier à son tour se dédouble, dans des circonstances semblables, en charbon et en gaz hydrogène; le soufre provenant des pyrites que renferme toujours la houille décompose aussi les gaz carburés en charbon et en hydrogène sulfuré.

Le goudron qu'on obtient dans les fabriques de gaz renferme de l'ammoniaque et plusieurs produits remarquables, dont quelques uns sont azotés et possèdent les caractères propres aux alcalis végétaux. On y rencontre en outre des substances plus ou moins volatiles et non azotées, telles que

Digitized by Google

la naphtaline, l'acide carbolique, etc. Parmi les produits aqueux de la distillation, on remarque surtout le carbonate d'ammoniaque.

Acide carbolique et combinaisons phéniques.

En traitant l'huile du goudron de houille par du lait de chaux, Runge a obtenu une combinaison soluble dans l'eau, d'où les acides séparaient un corps huileux, capable de produire des combinaisons salines avec les bases ; ce corps a été décrit par lui sous le nom d'*acide carbolique*. Laurent l'a également obtenu en traitant l'huile du goudron de houille par une lessive de potasse ; ce chimiste le considère comme l'hydrate de l'oxide d'un radical organique auquel il donne le nom de *phényle*.

Voici la liste des composés décrits par Laurent :

Acide carbolique ou hydrate de phényle	$C_{12} H_{10} O, H_2 O$.
— sulfocarbolique ou sulfophénique	$C_{12} H_{10} O, H_2 O, 2 S O_3$.
— chlorophénésique . .	$C_{12} H_6 Cl_4 O, H_2 O$.
— chlorophénisique (identique avec l'acide chlorindoptique d'Erdmann)	$C_{12} H_4 Cl_6 O, H_2 O$.
— bromophénisique. . .	$C_{12} H_4 Br_6 O, H_2 O$.
— nitrophénésique . . .	$C_{12} H_6 (2 N_2 O_4) O, H_2 O$.
— nitrophénisique (identique avec l'acide nitropicrique, t. II, p. 531).	$C_{12} H_4 (3 N_2 O_4) O, H_2 O$.

Acide carbolique ou Hydrate de phényle. — Ce corps se rencontre surtout en grande quantité dans cette partie du goudron rectifié qui bout entre 150 et 200°. Pour l'en extraire, on agite l'huile avec deux fois son volume d'une lessive de potasse moyennement concentrée ou avec un lait de chaux ; on décante la partie aqueuse d'avec l'huile surnageante, et on la décompose par de l'acide hydrochlorique ; l'acide carbolique

Digitized by Google

hydraté se sépare alors sous la forme d'une huile pesante. On la rectifie après y avoir ajouté 5 p. c. d'hydrate de potasse (Runge); d'abord il passe un mélange d'eau et d'acide carbolique; mais, vers la fin, ce dernier distille à l'état de pureté.

L'hydrate d'acide carbolique se présente ordinairement sous la forme d'une huile incolore, douée d'un pouvoir réfringent considérable, et n'exerçant aucune action sur le tournesol ni sur le curcuma. Dans certaines circonstances que Runge n'est point parvenu à approfondir, cet acide s'obtient à l'état cristallisé, souvent en aiguilles transparentes de 2 pouces de long, qui ne fondent pas encore à 15°; les cristaux se liquéfient même en vases clos par on ne sait quelle raison (Runge, *Ann. de Poggendorff*, XXXII, p. 310).

Les cristaux de l'acide carbolique hydraté se liquéfient promptement au contact de l'air; il paraît qu'une trace d'humidité suffit pour les transformer ainsi; du moins les analyses faites sur la substance sous ces deux formes ont donné les mêmes résultats (Laurent, *Ann. de chimie et de physique*, 3e série, tom. III, p. 199).

Lorsqu'on distille un mélange d'acide salicylique et de verre en poudre ou de chaux, il passe une huile presque incolore qui se concrète si le mélange a été parfaitement sec et si la température de l'air n'est pas trop élevée. Ce corps présente la composition et tous les caractères de l'acide carbolique; on l'obtient aussi par une distillation brusque de l'acide salicylique, surtout quand celui-ci est mélangé de quelque impureté; enfin la plupart des salicylates en fournissent sous l'influence de la chaleur. La baryte caustique agit trop vivement sur l'acide salicylique pour qu'il y ait de l'avantage à l'employer; la masse prend feu à une certaine époque, et alors presque tout l'acide carbolique s'en va en fumée (Gerhardt, *Revue scientifique*, tom. X). D'après une observation de Wœhler, il paraît que l'huile volatile qu'on retire du castoréum par la distillation n'est autre chose que de l'acide carbolique.

L'acide carbolique cristallisé fond à 34 ou 35°, et bout à 187—188° (Laurent; suivant Runge, à 197,5); la substance

Digitized by Google

liquide est incolore, transparente, huileuse, d'une odeur de castoréum ou de créosote, et d'une saveur brûlante et caustique. Appliqué sur la peau avec un peu d'eau, il la blanchit, la désorganise, et finit par la faire tomber. Quand on place du coton imprégné de ce corps sur la cuisse d'un lapin, la peau se contracte, et au bout de vingt-quatre heures elle est comme collée au muscle, d'une dureté escarrotique, et comme morte. Appliqué sur des plaies vives, l'acide carbolique détermine une coagulation, sans arrêter la saignée.

Ce corps possède une densité de 1,062 à 20° (Runge), de 1,065 à 18° (Laurent); il brûle dans une mèche avec une flamme fuligineuse; à chaud, il dissout le soufre et l'iode en grande quantité, sans en être altéré. Le chlore et le brome le décomposent, en produisant un dégagement d'acide hydrochlorique ou hydriodique; l'acide nitrique le transforme en acide nitropicrique.

Lorsqu'on plonge un copeau de pin dans de l'acide carbolique, puis dans de l'acide nitrique moyennement concentré, il se produit une coloration bleu foncé qui passe bientôt au brun (Runge, Laurent); la même teinte est déterminée par l'acide hydrochlorique (Runge).

L'acide sulfurique concentré se mélange en toutes proportions avec l'acide carbolique; le mélange de ces deux corps par volumes égaux se dissout complétement dans l'eau (Runge); il renferme de l'acide sulfocarbolique (Laurent).

L'acide carbolique se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther. 100 parties d'eau en dissolvent 3,26 parties à 20°; l'addition du sel marin au mélange en sépare la plus grande partie de l'acide carbolique (Runge).

La manière dont ce corps se comporte avec les matières organiques est extrêmement intéressante et mérite que nous l'examinions avec quelques détails. L'indigo s'y dissout à 100° avec une couleur bleue; la solution peut se mélanger avec l'alcool et l'éther sans en être altérée; mais elle se décolore au bout de quelques heures. Le caoutchouc et le succin ne s'y dissolvent pas; la colophane s'y dissout complétement; le copal s'y fond en un vernis épais et filant, complétement

soluble dans un excès d'acide carbolique ; celui-ci s'en dégage peu à peu à l'air, en laissant un vernis brillant qui présente encore de la mollesse au bout de six mois.

Les parties végétales récemment coupées se flétrissent très promptement dans une solution d'acide carbolique aqueuse et saturée. Frottée dans l'œil, cette solution cause une très vive douleur ; mélangée au sang, elle le coagule. Elle exerce une action très vénéneuse sur les sangsues et les poissons ; ces animaux y périssent sans convulsions dans l'espace de quelques minutes ; leurs cadavres se dessèchent à l'air sans entrer en putréfaction.

Une solution étendue de gélatine n'est pas troublée par la solution aqueuse de l'acide carbolique ; mais quand elle est concentrée, il s'y produit un trouble laiteux qui disparaît par l'addition de l'eau. La gélatine sèche ne se gonfle pas dans une solution d'acide carbolique, mais elle se convertit en une masse blanche, gluante et visqueuse. L'albumine est coagulée par cette solution en une masse blanche, filamenteuse, qui se dissout dans l'eau en présence d'un excès d'albumine ; la combinaison insoluble se dessèche en une matière cornée et transparente. Le lait (la caséine) n'est point coagulé par l'acide carboliqne ; il ne s'en sépare que quelques flocons. Le fromage fort perd toute son odeur dans la solution de cet acide, en devenant mou et onctueux.

Une peau animale, épilée par du lait de chaux, blanchit du côté des poils quand elle séjourne dans la solution d'acide carbolique ; après la dessiccation, elle devient cornée et transparente ; par le séjour dans l'eau, elle devient de nouveau molle et glissante comme une peau fraîche, mais elle ne se putréfie plus. Une peau de mouton qui n'a pas été préparée avec de la chaux se comporte différemment : la solution d'acide carbolique lui donne la consistance du cuir et lui prend la propriété de se ramollir dans l'eau. Une vessie de cochon blanchit dans cette solution, et devient, par la dessiccation, plus transparente et plus cassante. Le bœuf cru y prend une couleur brune et se dessèche ensuite en une masse dure qui ne se ramollit plus par la cuisson.

Digitized by Google

La viande et le poisson pourris perdent instantanément leur mauvaise odeur quand on les plonge dans la solution d'acide carbolique ; les excréments humains se comportent de même ; l'urine, mélangée avec cette solution, ne se putréfie plus. Dans tous ces cas, l'acide carbolique produit une combinaison avec les matières animales.

Le potassium détermine dans l'acide carbolique un dégagement de gaz hydrogène, en produisant une combinaison blanche et cristalline qui n'est autre chose que du carbolate de potasse (Runge, Laurent).

Carbolates ou Phénates. — L'acide carbolique se combine aisément avec les oxides métalliques, en donnant des sels qui sont en général solubles ; il sature parfaitement les alcalis, mais les combinaisons exercent toujours une réaction alcaline sur les couleurs végétales. La potasse, une fois saturée par de l'acide carbolique, perd sa propriété de convertir le chromate de plomb jaune en sel rouge basique ; de même l'ammoniaque, quand elle en est saturée, perd son action particulière sur les deutosels de cuivre.

Tous les carbolates solubles communiquent au bois de pin qu'on en imprègne la propriété de prendre une couleur bleu foncé une demi-heure ou une heure après avoir été trempé dans l'acide hydrochlorique.

Carbolate de potasse. — Cette combinaison se produit quand on mélange l'huile du goudron de houille avec une lessive de potasse très concentrée ; le mélange se prend entièrement en une masse cristalline. Le carbonate de potasse sec est dissous par l'acide carbolique sec, mais le mélange ne développe pas d'acide carbonique (Runge) ; par l'action du potassium sur l'acide carbolique hydraté, il se produit un dégagement d'hydrogène, en même temps qu'il se forme du carbolate de potasse cristallisé, qu'on peut obtenir pur par des lavages à l'éther. Le sel sec se dissout aisément dans l'eau et l'alcool.

Carbolate de baryte. — Laurent sursatura de l'eau de baryte par de l'acide carbolique, et fit bouillir le mélange de manière à en chasser l'acide excédant ; le résidu, ayant été

évaporé dans le vide, fournit un résidu cristallin, dont la composition, calculée d'après la quantité de baryte obtenue à l'analyse, était représentée par $C_{12} H_{10} O, Ba O + 2 aq$.

Carbolate de chaux. — L'hydrate de chaux se dissout aisément dans l'acide carbolique, en mettant de l'eau en liberté, et en produisant un sirop limpide, qui se dissout complétement dans une plus grande quantité d'eau. La solution aqueuse saturée de chaux renferme 48,35 parties de chaux pour 100 parties d'acide carbolique hydraté; elle est alcaline et se décompose en partie par un courant de gaz carbonique. Une solution aqueuse et concentrée de carbolate de chaux est précipitée par l'alcool en grains blancs et cristallins (Runge).

Carbolate de plomb. — L'acide carbolique forme avec l'oxide de plomb trois combinaisons. Le sel neutre est liquide, incolore, huileux et soluble dans l'alcool; l'eau le décompose en un sel blanc basique et en acide carbolique. Ce sel basique s'obtient à l'état d'un précipité blanc, semblable au chlorure d'argent, quand on ajoute du sous-acétate de plomb à la solution aqueuse de l'acide carbolique; chauffé à 200°, il se fond et développe de l'acide carbolique à une température plus élevée; une chaleur encore plus forte détermine une décomposition complète de cet acide. Séché à 200°, ce sel basique renferme 65,08 oxide de plomb, ce qui correspond à une combinaison de 2 atomes d'acide carbolique et de 3 atomes d'oxide de plomb.

Acide sulfocarbolique ou *sulfophénique* de Laurent. — Formule : $2 S O_3 + C_{12} H_{10} O + aq$. — Un mélange de parties égales d'acide carbolique et d'acide sulfurique se dissout sans résidu dans l'eau (Runge); si l'on sature le liquide par du carbonate de baryte, on obtient un sel soluble qu'on purifie par l'évaporation et par la cristallisation dans l'alcool. Ce sel se précipite, d'une solution alcoolique, saturée et bouillante, sous la forme d'une bouillie blanche composée de fines aiguilles microscopiques; séché à l'air, il renferme $2 S O_3 + C_{12} H_{10} O, Ba O + 4 aq$. A 100°, il perd 3 atomes d'eau (Laurent).

Digitized by Google

Ce sel de baryte, décomposé par une quantité convenable d'acide sulfurique, donne l'acide sulfocarbolique à l'état d'un sirop acide.

Le sel ammoniacal peut s'obtenir cristallisé; traité par l'acide nitrique bouillant, il fournit de l'acide nitropicrique.

Produits de décomposition de l'acide carbolique par le chlore et le brome.

Le chlore, en agissant sur l'acide carbolique, produit deux corps doués de propriétés acides. Laurent, qui les a découverts, les désigne par les noms d'*acide chlorophénésique* et d'*acide chlorophénisique;* ils se produisent par la substitution d'un certain nombre d'équivalents de chlore à l'hydrogène de l'acide carbolique. Dans la formation de l'acide chlorophénésique, 8 atomes de chlore agissent sur 1 atome d'acide carbolique, en produisant 4 atomes d'acide hydrochlorique, tandis que 4 atomes de chlore viennent prendre la place de l'hydrogène. L'acide chlorophénisique résulte d'une réaction entièrement semblable.

$$\text{Acide carbolique. . .} = C_{12}\ H_{10}\ O + H_2\ O.$$

$$\text{— chlorophénésique} = C_{12} \left.\begin{matrix} H_6 \\ Cl_4 \end{matrix}\right\} O + H_2\ O.$$

$$\text{— chlorophénisique} = C_{12} \left.\begin{matrix} H_4 \\ Cl_6 \end{matrix}\right\} O + H_2\ O.$$

D'après les recherches de Laurent, l'acide chlorophénisique est identique, sous le rapport de la composition et des propriétés, avec l'acide chlorindoptique d'Erdmann (tom. II, pag. 514). Ce fait a été confirmé par les analyses de ce chimiste, exécutées sur l'acide obtenu avec l'indigo.

Acide chlorophénésique. — Ce corps présente une consistance huileuse; son odeur est très pénétrante; il est insoluble dans l'eau, mais il se mélange en toutes proportions avec l'alcool et l'éther; le chlore le convertit en

Acide chlorophénisique. — On l'obtient aisément en grande quantité, en saturant en partie par du chlore cette portion de

Digitized by Google

l'huile du goudron de houille qui bout entre 170 et 190°, soumettant le produit à la distillation, et exposant de nouveau à l'action du chlore le liquide qui passe vers le milieu de cette opération, et cela jusqu'à ce qu'il se prenne en une bouillie cristalline. On traite celle-ci par de l'ammoniaque aqueuse, on porte le mélange à l'ébullition, et après avoir filtré, on laisse refroidir le liquide. Le chlorophénisate d'ammoniaque se dépose alors à l'état cristallisé; on en sépare l'acide chlorophénisique par une addition d'acide hydrochlorique.

L'acide chlorophénisique se compose de petites aiguilles qui fondent à 44°, et se subliment sans altération, à une température plus élevée, en aiguilles blanches fort allongées. Cet acide possède une odeur désagréable très persistante; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il se dissout dans les acides hydrochlorique et sulfurique, et donne par l'acide nitrique un produit cristallin.

Par l'action du brome sur l'acide carbolique, il se produit de l'*acide bromophénisique*, $C_{12} H_4 Br_6 O + H_2 O$ (Laurent).

Laurent désigne sous le nom d'*hydrochlorate de chlorophénise* le chlorobenzide découvert par Mitscherlich $C_{12} H_{12} Cl_{12}$, ou bien $C_{12} H_6 Cl_6 + Cl_6 H_6$. Traité par une solution alcoolique de potasse, ce corps élimine 3 éq. d'acide hydrochlorique, et il reste la combinaison $C_{12} H_6 Cl_6$, appelée *chlorophénise* par Laurent, bien qu'on ne puisse l'obtenir directement avec les combinaisons phéniques.

Produits de l'action de l'acide nitrique sur l'huile du goudron de houille.

Quand on traite l'huile du goudron de houille par de l'acide nitrique ordinaire, il se produit, suivant la durée de la réaction, deux produits de décomposition qui dérivent très probablement de l'acide carbolique, ainsi que Laurent l'affirme. Ces deux produits renferment les éléments de l'acide nitreux ou hyponitrique, et constituent des acides assez

Digitized by Google

énergiques, capables de produire avec les bases de très beaux sels.

L'un de ces acides est désigné par LAURENT sous le nom d'*acide nitrophénésique;* l'autre, l'*acide nitrophénisique*, est identique avec l'acide nitropicrique qui se forme dans de semblables circonstances, par la soie, l'indigo, la salicine, etc. Nous ne décrirons que le premier de ces acides, les recherches de LAURENT n'ayant rien ajouté de nouveau à l'histoire de l'acide nitropicrique, telle que nous l'avons donnée dans le tom. II, pag. 53.

Acide nitrophénésique. — Formule : $C_{12} H_6 N_4 O_9 + H_2 O$ (LAURENT). — Lorsqu'on mélange ensemble, suivant RUNGE, parties égales d'acide carbolique et d'acide nitrique de 1,270, la masse s'échauffe et fait effervescence en produisant une masse d'un brun rouge ; celle-ci, dissoute dans l'ammoniaque diluée et bouillante, donne, après la filtration et le refroidissement, du nitrophénésate d'ammoniaque impur, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations (LAURENT). Finalement on dissout tout le sel ammoniacal dans l'eau bouillante, et l'on y ajoute de l'acide nitrique, qui précipite l'acide nitrophénésique. On purifie celui-ci en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'alcool bouillant. Cet acide possède les propriétés suivantes :

Sa couleur est plutôt blonde que jaune ; en lames minces, il est presque incolore. Son odeur est nulle ; sa saveur, peu prononcée dans le premier instant, devient ensuite très amère. Il cristallise en prismes droits à base rectangulaire ; les huit arêtes qui appartiennent aux larges faces verticales sont tronquées. Il entre en fusion vers 104°, et par le refroidissement, il cristallise en une masse fibro-lamellaire.

En opérant sur quelques décigrammes, on peut le distiller sans le décomposer ; mais si on le chauffe brusquement dans un petit tube, il détone légèrement en produisant une flamme rouge, accompagnée d'une fumée noire, et en laissant un résidu de charbon. Chauffé au contact de l'air, il brûle avec une flamme rouge fuligineuse, ou bien il détone légèrement.

Digitized by Google

Il est presque insoluble dans l'eau froide, et un peu soluble dans l'eau bouillante. L'éther et l'alcool le dissolvent très bien ; ce dernier en dissout à chaud à peu près le quart de son poids.

L'acide hydrochlorique bouillant le dissout un peu, et il le laisse cristalliser en feuilles de fougère. L'acide sulfurique le dissout très bien à chaud; l'eau le précipite de cette dissolution. L'acide sulfurique de Nordhausen, à l'aide d'une douce chaleur, le dissout, puis il le décompose avec violence; il se produit un abondant dégagement de gaz. En saturant le liquide restant par la baryte, on obtient un sel particulier qui n'a pas encore été examiné.

Le brome le décompose ; le chlore ne paraît pas l'attaquer, même à l'aide de la chaleur. L'acide nitrique bouillant le décompose rapidement en acide nitropicrique.

En présence de l'hydrogène naissant, par l'acide sulfurique et le zinc, il se dissout peu à peu, et la liqueur devient rose. Quand on y verse ensuite un excès d'ammoniaque, elle passe au vert sans donner de précipité.

Sous l'influence de la baryte et du protosulfate de fer, il donne un sel rouge.

Il colore très fortement en jaune la peau, les poils et les tissus en général (Laurent).

Les *nitrophénésates* sont jaunes ou orangés ; presque tous sont solubles dans l'eau et cristallisables. Leurs dissolutions colorent fortement les tissus en jaune. Ils détonent très légèrement à une température qui est de quelques degrés au-dessous du point de fusion du plomb. Chauffés en vases clos, ils se décomposent en dégageant de la lumière. Les acides nitrique, hydrochlorique et sulfurique en séparent l'acide nitrophénésique.

On les prépare directement par cet acide et les oxides ou leurs carbonates. Celui de plomb peut s'obtenir par double décomposition (Laurent).

Dans ces sels, l'éq. d'eau de l'acide est remplacé par 1 éq. d'oxide métallique.

Digitized by Google

Si l'on représente

la formule de l'acide nitrophénésique par. . . . . $C_{12} H_6 (N_4 O_8) O + H_2 O$.

celle de l'acide nitropicrique devient. . . . . $C_{12} H_4 (N_6 O_{12}) O + H_2 O$.

Ils renferment donc l'un et l'autre tout le carbone de l'acide carbolique.

Le *nitrophénésate de potasse* est jaune, cristallisé en aiguilles brillantes à six pans, dont l'un des angles est de 115°. Il est peu soluble dans l'eau froide. Lorsqu'on le chauffe légèrement, il devient rouge sans changer de poids; refroidi, il reprend sa couleur. Chauffés au-dessus de 100°, ses cristaux se brisent, deviennent opaques, et perdent de l'eau. Enfin, à une température plus élevée, ils fondent et finissent par détoner.

Le *nitrophénésate de soude* cristallise en aiguilles jaunes soyeuses assez solubles.

Le *nitrophénésate d'ammoniaque* est jaune, peu soluble dans l'eau, et moins encore dans l'alcool; il cristallise souvent en aiguilles soyeuses de 1 pied $\frac{1}{2}$ de long.

Le *nitrophénésate de baryte* est un très beau sel; sa couleur ressemble à celle du chromate de potasse, et il cristallise en gros prismes obliques à base hexagone. Les angles que les pans forment entre eux sont de 89° et de 135° 30′. Si l'on redissout dans l'eau-mère les cristaux rouges qui s'en sont séparés, onobtient tantôt de gros prismes rouges, tantôt des aiguilles jaunes. Le sel cristallisé renferme $C_{12} H_6 N_4 O_9$, $Ba O + 5 aq.$, dont 2 éq. d'eau s'en vont par la dessiccation à la température ordinaire, et le reste à 100°.

Alcaloïdes contenus dans l'huile du goudron de houille.

Outre l'acide carbolique, dont on vient de décrire les dérivés, Runge a extrait du goudron de houille encore cinq autres substances, dont trois, le *kyanol*, le *leukol* et le *pyrol*,

Digitized by

possèdent des propriétés alcalines, et deux, des propriétés acides ; les deux dernières substances ont été appelées par ce chimiste *acide rosolique* et *acide brunolique*.

Le procédé à l'aide duquel Runge extrait les alcaloïdes est beaucoup trop compliqué pour que nous l'indiquions : aussi donnerons-nous sur ce sujet l'extrait d'un travail récent de Hofmann, dont les résultats offrent beaucoup d'intérêt.

Lorsqu'on distille en grand le goudron brut de houille, provenant des fabriques de gaz, les huiles qui passent les premières sont plus légères que l'eau ; celles qui viennent ensuite sont plus pesantes qu'elle, et se mêlent avec les premières ; celles qui distillent les dernières se solidifient ordinairement en peu d'instants, parce qu'il s'en sépare d'énormes quantités de naphtaline. Pendant l'opération, il se dégage continuellement de l'ammoniaque qui se dissout, en grande partie, dans les produits de la distillation. On réunit toutes les huiles obtenues, on y ajoute un peu d'acide sulfurique, puis on les distille une seconde fois, afin de leur enlever autant d'ammoniaque que possible. Dès que les huiles les plus légères (on les emploie pour dissoudre le caoutchouc) ont passé, on enlève le récipient, afin de recueillir séparément les huiles pesantes, qui déposent encore, dans ce cas, une grande quantité de naphtaline. C'est dans ces huiles pesantes que se trouvent en plus forte proportion les alcaloïdes de Runge.

On agite fortement ces huiles avec de l'acide hydrochlorique du commerce ; les alcaloïdes s'y dissolvent, tandis que des huiles insolubles viennent surnager ; on décante la solution hydrochlorique, et on l'agite avec de nouvelles quantités d'huiles pesantes, afin de la saturer autant que possible. Ensuite, après avoir filtré la solution à travers un linge ou à travers de gros papier buvard, on la place dans un alambic pour la distiller avec du lait de chaux. Pendant le mélange de la liqueur avec la chaux, il se produit une violente chaleur, et il s'en dégage des torrents d'une vapeur étourdissante, obligeant à adapter le chapiteau le plus promptement possible, afin d'éviter les pertes.

Digitized by Google

Les liqueurs alcalines qui passent à la distillation renferment encore une certaine quantité d'huiles étrangères, entraînées mécaniquement au travers du filtre par la solution hydrochlorique, et qui passent avec les alcaloïdes à la distillation. On sépare facilement ces matières étrangères en dissolvant les alcaloïdes dans l'éther, et y versant de l'acide hydrochlorique ou sulfurique étendu, avec lesquels les bases s'unissent, tandis que toutes les huiles non alcalines restent en dissolution.

La solution acide des bases, après avoir été séparée avec le plus grand soin de la liqueur éthérée des huiles, est ensuite mêlée avec une solution concentrée de potasse caustique. On opère la décomposition par la potasse, dans une longue éprouvette à pied; l'huile s'élève presque toujours à la surface du liquide, où elle forme une couche parfaitement homogène qu'on enlève avec la pipette.

Pour la séparation des bases qui composent cette huile, on met à profit une réaction indiquée par Runge, et qui est fort caractéristique pour le kyanol. Ce corps, en effet, mis en présence d'une solution de chlorure de chaux, produit immédiatement, lors même qu'il est en quantité excessivement minime, une magnifique couleur violet foncé. Le leukol ne présente pas cette réaction. En conséquence, on distille une seconde fois l'huile, et l'on enlève le récipient au moment même où les gouttes huileuses qui passent ne se colorent plus en bleu par la solution de chlorure; ce qui arrive ordinairement lorsque les quatre cinquièmes à peu près de l'huile ont distillé. Le dernier cinquième ne se compose que de leukol. La différence de volatilité que présentent le leukol et le kyanol permet donc de les séparer. Toutefois, les parties moyennes de la distillation ne comportent pas une séparation rigoureuse.

Kyanol. Formule : $C_{12} H_{14} N_2$ (Hofmann). — Cet alcaloïde présente exactement la composition de l'aniline obtenue par Fritzsche dans la décomposition de l'acide anthranilique (tom. II, pag. 561), et jouit des mêmes propriétés : aussi faut-il le considérer comme identique avec cet alcaloïde.

Digitized by

Tel qu'on l'obtient par la distillation, le kyanol n'est pas de la plus grande pureté; il retient encore des traces d'un corps volatil qui lui communique son odeur si pénétrante et si repoussante. Il y existe en si petite quantité que sa présence n'influe aucunement sur les résultats de l'analyse. En préparant l'oxalate de cette base, et faisant cristalliser ce sel à plusieurs reprises dans l'alcool absolu, cette odeur disparaît totalement.

Préparée de cette manière, cette base est limpide, très fluide, huileuse, douée d'une odeur vineuse agréable, et d'une saveur aromatique et brûlante. Un froid de — 20° cent. ne la solidifie pas et ne lui fait rien perdre de sa fluidité. Elle est volatile et s'évapore à toutes les températures; les taches huileuses qu'elle produit sur le papier disparaissent en quelques instants. Elle bout à 182° cent.; elle s'enflamme par le contact d'un corps en combustion, et brûle avec flamme, en laissant déposer une grande quantité de charbon.

Exposé à l'air, le kyanol incolore devient rapidement jaune-brun, et se change enfin en une matière résineuse de couleur foncée. Cette métamorphose se fait encore plus rapidement sous l'influence d'une température élevée.

Le kyanol est plus lourd que l'eau. Son poids spécifique est de 1,020 à 16° cent.; Fritzsche a trouvé celui de l'aniline 1,028; purifié seulement par distillation, il est plus léger que l'eau.

Le kyanol se mêle en toutes proportions avec l'éther, l'alcool, l'hydrate de méthylène, l'acétone, l'aldéhyde, le sulfure de carbone, les huiles grasses et essentielles. Il se dissout en petite quantité dans l'eau, et peut de son côté en dissoudre quelque peu. L'éther enlève à l'eau l'huile qui s'y est dissoute; elle s'en sépare aussi lorsqu'on y mêle des alcalis caustiques ou carbonatés, du chlorure de sodium ou du sulfate de magnésie.

Cette base, pure ou en dissolution, n'a pas d'action sur le curcuma ni sur le papier de tournesol rougi. Par contre, sa solution aqueuse change en vert bien sensible la couleur violette des dahlias. Une baguette de verre plongée dans de

Digitized by Google

l'acide chlorhydrique s'entoure d'un nuage blanc quand on la tient au-dessus du kyanol. L'acide nitrique agit de même, quoique d'une manière moins sensible.

Comme toutes les huiles essentielles, cette base dissout le soufre, surtout à chaud, en très grande quantité. Il s'en sépare par le refroidissement sous forme de prismes brillants. Le phosphore s'y dissout aussi, quoiqu'en moindre quantité. L'arsenic y est insoluble. Elle dissout encore du camphre et de la colophane, tandis qu'on peut fondre du copal dans cette huile sans qu'elle l'attaque. Elle n'a que peu d'action sur le caoutchouc, alors même qu'elle est bouillante. Elle coagule l'albumine comme l'acide carbolique.

Le kyanol disperse et réfracte fortement les rayons lumineux; son indice de réfraction, obtenu par la mesure de la plus petite déviation, est de 1°,577. Cette base est un mauvais conducteur de l'électricité, si tant est qu'elle puisse la conduire.

Parmi les caractères que présente le kyanol en contact avec d'autres corps, nous avons signalé tout-à-l'heure la coloration qu'il produit avec une dissolution d'hypochlorite de chaux ou d'un hypochlorite alcalin. Cette couleur est cependant très fugace ; après quelques minutes le mélange se recouvre d'une pellicule chatoyante, et sa couleur bleue passe insensiblement au rouge sale. Les sels de kyanol se colorent aussi en bleu, mais ils se décolorent aussi vite que l'alcaloïde pur. Les acides changent à l'instant cette couleur bleue en rouge. La solution alcoolique de kyanol produit une couleur moins intense, et la dissolution éthérée n'en produit pas du tout. On reconnaît facilement la présence du leukol dans le kyanol aux gouttes d'huile brune qui nagent alors à la surface du liquide, qui est d'un beau bleu tout-à-fait homogène. La présence de beaucoup d'ammoniaque empêche la formation de la couleur bleue.

Le kyanol décompose les persels et les protosels de fer, et en précipite les oxides sous forme d'hydrates; il précipite aussi de leurs sulfates l'alumine et l'oxide de zinc.

Dans la dissolution du sulfate de cuivre, il produit un

Digitized by Google

précipité cristallin vert clair, qu'on peut chauffer à 100° sans qu'il se décompose, et qui est très probablement un sel double de sulfate de cuivre et de kyanol; il occasionne dans le chlorure de cuivre le même précipité, mais qui noircit promptement, surtout en présence d'un excès de sel de cuivre.

Le kyanol précipite des sels doubles analogues dans les dissolutions des perchlorures de mercure, de platine, de palladium et d'or. Le sel double de mercure est blanc, ceux de platine et de palladium sont d'un jaune orangé magnifique; le précipité formé dans une solution d'or est rouge-brun, comme le ferrocyanure de cuivre. En mêlant le chlorure d'or avec le chlorure de kyanol, on obtient un précipité jaune qui devient déjà, après quelques instants, d'un rouge brun sale.

Le kyanol produit d'abondants précipités caillebotteux avec le chlorure d'étain et le protochlorure d'antimoine; il ne trouble que faiblement l'acétate neutre et le sous-acétate de plomb.

Les nitrates d'argent, de mercure, de nickel, de cobalt, de manganèse, ainsi que les sels de chrome, ne sont pas précipités par les sels de kyanol; il en est de même des chlorures de baryum et de calcium, ainsi que du sulfate de magnésie.

Le cyanure de potassium, le ferrocyanure de potassium et le sulfocyanure de potassium ne subissent aucun changement de la part du kyanol.

Enfin les solutions de cette base sont précipitées par l'infusion de noix de galle sous forme de flocons jaunes-bruns, solubles dans l'eau bouillante et l'alcool.

Combinaisons du kyanol. — De toutes les bases organiques, le kyanol est celle qui forme le plus facilement des sels cristallisés. En plaçant tout simplement la base au contact des acides concentrés, le mélange se prend ordinairement en une masse cristalline. Par la cristallisation des sels dans l'alcool ou l'eau bouillante, on obtient des cristaux parfaitement bien déterminés et inodores; préparés depuis peu, ils sont presque tous blancs : ils passent rapidement au rose

Digitized by Google

lorsqu'on les expose à l'air, surtout humide. Les combinaisons du kyanol avec les acides ont tous les caractères de véritables sels; ils sont susceptibles de double décomposition, et leur formation est accompagnée d'un dégagement de chaleur très sensible.

La grande capacité de saturation du kyanol est très remarquable ; son poids atomique (1174,6) est voisin de celui de la nicotine (1035,4), qui, de toutes les bases organiques, offre l'atome le plus léger.

Les alcalis décomposent avec la plus grande facilité les sels de kyanol, et en séparent la base en gouttes incolores. L'ammoniaque opère aussi cette décomposition; mais à l'ébullition le kyanol déplace l'ammoniaque de ses combinaisons.

Le kyanol s'unit directement aux hydracides, mais il ne se combine avec les oxacides qu'en présence de l'eau; sous ce rapport il se comporte donc comme l'ammoniaque et toutes les autres bases.

Sulfate de kyanol. Formule : $C_{12} H_{14} N_2 + S O_3, H_2 O$. (Hofmann). — On prépare ce sel en dissolvant l'huile brute dans l'éther, et en ajoutant à la liqueur quelques gouttes d'acide sulfurique concentré. Le mélange se prend en une masse composée de cristaux blancs, dont on peut séparer, par des lavages à l'alcool, tout le leukol qu'elle peut encore retenir. Cette masse cristalline lavée doit être dissoute dans l'alcool absolu bouillant, qui lui enlève les dernières traces de l'ammoniaque contenue dans l'huile brute. Ce sel, insoluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool absolu, assez soluble dans l'alcool étendu, se dissout en grande quantité dans l'eau, surtout à l'ébullition. Cette solution, saturée à chaud, se prend en masse par le refroidissement. Le sulfate, abandonné à l'évaporation spontanée, se dépose, sous forme d'enduit, sur les parois de la capsule sans présenter aucune forme cristalline. La solution, qui est acide, rougit bien vite à l'air : un courant d'hydrogène sulfuré la rend de nouveau incolore en précipitant du soufre. Le sulfate de kyanol peut être desséché au bain-marie, sans se décom-

Digitized by Google

poser. Il se colore, dans ce cas, en fauve clair. A une chaleur plus élevée, il se décompose en dégageant d'abord des vapeurs de kyanol, puis de l'acide sulfureux, et en laissant pour résidu un charbon boursouflé qui brûle très difficilement.

Oxalate de kyanol. Formule : $C_{12}H_{14}N_2 + C_2O_3 + H_2O$. (Hofmann). — La manière la plus simple de le préparer consiste à mêler une solution alcoolique d'acide oxalique avec du kyanol. La masse cristalline lavée est dissoute dans la plus petite quantité possible d'eau bouillante; il s'en sépare, par le refroidissement, des prismes obliques, à base rhombe, brillants et groupés en étoiles. Ces cristaux, insolubles dans l'éther, ne se dissolvent que difficilement dans l'alcool absolu; ils sont très solubles dans l'eau. Cette solution rougit le tournesol et se colore rapidement à l'air, en déposant une poudre brun-rouge. Cet oxalate ne peut être desséché à 100°; il se colore alors en jaune, avec dégagement de kyanol.

Nitrate de kyanol. — Ce sel se sépare, après quelque temps, d'un mélange d'acide nitrique étendu et de kyanol en aiguilles concentriques, qu'on peut obtenir parfaitement pures et sèches, en les comprimant entre des doubles de papier joseph. L'eau-mère est colorée en rouge, et les parois de la capsule se recouvrent d'une efflorescence bleue telle, qu'elle simule une dissolution de cobalt. Chauffés doucement, ces cristaux fondent et se transforment en une vapeur incolore qui, par le refroidissement, couvre les parois de la capsule d'une couche de cristaux très fins. Il n'y a qu'une très petite portion de cristaux qui se décompose par la fusion, en donnant des vapeurs nitreuses. Chauffé brusquement sur une lame de platine, le sel se charbonne, et il s'en dégage du kyanol.

Lorsqu'on mêle de l'acide nitrique concentré ordinaire avec du kyanol, la liqueur se prend en une masse cristalline rose; si l'acide employé est trop concentré, ou que le mélange soit devenu trop chaud, la liqueur prend aussitôt une teinte foncée, et il s'accomplit une métamorphose sur laquelle nous reviendrons plus loin.

Digitized by Google

Chlorure de kyanol. Formule : $C_{12}H_{14}N_2 + Cl_2H_2$ (Hofmann). — On l'obtient en bouillie cristalline, par le mélange direct de kyanol anhydre et d'acide chlorhydrique concentré. En le redissolvant dans l'alcool ou dans l'eau, dans lesquels il est très soluble, on l'en retire en aiguilles déliées d'une saveur piquante. Le chlorure de kyanol se sublime sans décomposition.

Bichlorure de platine et de kyanol. Formule : $C_{12}H_{14}N_2 + Cl_2H_2 + Cl_4Pt$ (Hofmann). — Ce sel s'obtient en mélangeant du kyanol, de l'acide chlorhydrique et du bichlorure de platine. En quelques instants, le mélange se transforme en une bouillie cristalline de couleur orangée. Il faut faire attention que la liqueur contienne un excès d'acide, parce que, si la base domine, le mélange brunit facilement en donnant naissance à de nouveaux produits de décomposition. Quand on mêle la solution chlorhydrique de kyanol avec un égal volume d'alcool, avant d'y verser le bichlorure de platine, le sel de platine s'en sépare en belles aiguilles déliées.

Bichlorure de mercure et de kyanol. Formule : $C_{12}H_{14}N_2 + 3(Cl_2Hg_2)$ (Hofmann). — Nous venons de dire que le kyanol forme, dans le bichlorure de mercure, un précipité blanc; en employant dans cette préparation le kyanol lui-même ou sa solution aqueuse, le sel double se sépare toujours sous forme d'une masse poisseuse, qui vient nager à la surface du liquide, tandis qu'en mêlant le sublimé avec la solution alcoolique de kyanol, on l'obtient sous forme d'une poudre blanche et légère qui devient cristalline au bout de quelque temps. On le purifie en le lavant avec de l'eau dans laquelle il est peu soluble.

Cette combinaison diffère, par sa composition, du sel double de platine, car la base y est unie directement avec le bichlorure de mercure. Elle est un peu soluble dans l'alcool bouillant et s'en sépare par refroidissement, avec la forme cristalline primitive.

Quand on fait bouillir avec de l'eau la combinaison mercurique, elle se décompose partiellement; il s'en dégage des vapeurs de kyanol, et il se forme une poudre jaune-citron

Digitized by

tombant au fond du vase, qui ressemble à la substance jaune obtenue par Kane en faisant bouillir du chloramide de mercure. La liqueur laisse précipiter, en se refroidissant, du bichlorure de mercure et de kyanol qui ne paraît pas altéré.

Le kyanol possède une tendance remarquable à former des sels doubles avec les chlorides de plusieurs métaux. Outre ceux dont nous avons déjà parlé, on obtient des combinaisons analogues avec les chlorures d'étain et d'antimoine. On les prépare en dissolvant dans l'acide chlorhydrique étendu et bouillant les précipités produits par le kyanol dans les solutions de ces chlorides; par le refroidissement, on en retire des cristaux bien déterminés.

Les combinaisons doubles des sels oxigénés se forment plus difficilement. Quand on mêle du sulfate cuivrique et du kyanol, il se précipite bien un sel double, mais il est impossible de l'obtenir en cristaux bien déterminés, et il se décompose avec la plus grande facilité.

Produits de décomposition du kyanol. — Le kyanol est remarquable par la grande variété de décompositions de toute espèce qu'il subit sous l'influence d'autres corps. Nous avons parlé ailleurs du précipité bleu produit par une solution aqueuse d'acide chromique dans les solutions de kyanol; le kyanol anhydre, mêlé avec de l'acide chromique sec, s'enflamme et brûle avec une flamme brillante, en dégageant une odeur agréable et laissant de l'oxide de chrome. Tous les oxidants produisent avec le kyanol des substances bleues analogues à celle de l'acide chromique; sous l'influence de l'air seul, les vases se recouvrent déjà d'un enduit bleu-verdâtre.

Action des combinaisons oxigénées du chlore sur le kyanol. — Quand on traite la solution alcoolique d'un sel de kyanol avec un mélange d'acide hydrochlorique et de chlorate de potasse, la liqueur se colore en bleu et laisse déposer des flocons d'un bleu violet. Par une action prolongée de l'agent oxidant, sous l'influence d'une température élevée, on obtient le chloranile d'Erdmann.

En ajoutant de l'acide chlorhydrique concentré à une

Digitized by Google

solution alcoolique de kyanol, et jetant par petites portions dans le mélange bouillant du chlorate de potasse en petits cristaux, on obtient du chloranile sans que la liqueur bleuisse, sous forme d'écailles jaune d'or, parfaitement pures, et qu'il est très facile de débarrasser par des lavages à l'eau du chlorure de potassium qui y est mêlé. Il faut éviter d'employer une trop grande quantité d'alcool, parce qu'il fait perdre beaucoup de chlorate, en se transformant en éther acétique, qui se dégage en masse considérable pendant ce traitement.

En comparant la composition du kyanol $C_{12} H_{14} N_2$ avec celle du chloranile $C_{12} Cl_4 O_2$, on s'en explique facilement la formation. En effet, tout le carbone du kyanol se retrouve dans le chloranile ; une partie de son hydrogène est remplacée par du chlore, tandis que l'autre, s'unissant à l'azote, disparaît sous forme d'ammoniaque, qui se dégage en grande quantité de l'eau-mère du chloranile, lorsqu'on la traite par la chaux.

Action du chlore, du brome et de l'iode sur le kyanol. — Un courant de chlore gazeux, dirigé dans du kyanol anhydre, le noircit immédiatement en l'échauffant beaucoup, et en dégageant de l'acide chlorhydrique. Au bout de quelques instants, le liquide est métamorphosé en une masse résineuse, qui obstrue l'extrémité du tube par lequel arrive le chlore, ce qui oblige à mêler l'huile avec de l'eau, ou à exposer la solution alcoolique ou chlorhydrique à l'action du courant de gaz. Dans ce cas, la liqueur, bleue d'abord, devient violette, puis noire, et il s'en sépare la même matière résinoïde qui, cette fois, reste en suspension dans la liqueur. On arrête le courant de chlore au bout de quelques heures, et on laisse la solution se refroidir. La matière noire s'en sépare alors sous la forme d'une résine noire, cassante, s'attachant au fond du vase, tandis que des lamelles cristallines de la plus grande ténuité nagent en très petite quantité dans la liqueur devenue limpide.

Les lamelles sont probablement du chlorindamite d'Erdmann. La résine noire donne par la distillation de l'acide

Digitized by

chlorindoptique d'Erdmann (acide chlorophénisique de Laurent). Hofmann.

$$\underbrace{C_{12}\,H_{14}\,N_2}_{\text{Kyanol.}} + 12Cl\,2H_2\,O = \underbrace{C_{12}\,H_4\,Cl_6\,O, H_2\,O}_{\text{Acide chlorindopt.}} + 6Cl\,H + N_2\,H_6$$

Quand on verse de l'acide chlorhydrique concentré dans du kyanol anhydre, et qu'on jette du chlorate de potasse dans le mélange porté en ébullition, il s'opère une réaction très vive, dont le produit est du chloranile souillé d'une résine rouge qu'on sépare au moyen de l'alcool bouillant. Quand on distille cette solution alcoolique, il se dégage de la masse en fusion, après que tout l'alcool a passé, encore quelque peu de chloranile ; puis il se dégage des vapeurs acides, et il se sublime dans le col de la cornue une matière cristalline présentant l'odeur et tous les caractères de l'acide chlorindoptique. A en juger d'après la manière dont il se forme, ce corps est l'acide chlorindoptique chloré d'Erdmann (acide chlorophénusique de Laurent).

Lorsqu'on verse de l'eau bromée dans une solution chlorhydrique de kyanol, il se forme aussitôt, outre beaucoup d'acide bromhydrique, un précipité blanc, tirant sur le bleu, et qui devient rapidement cristallin. Aucune des autres bases huileuses ne présente une réaction analogue.

Le corps qui se sépare alors n'est point l'acide bromindoptique, mais bien la combinaison découverte par Fritzsche, en traitant l'aniline de la même manière, et qu'il appelle *bromaniloïde*. Sa formule est $C_{12}\,(H_8\,Br_6)\,N_2$; c'est du kyanol, dont trois équivalents d'hydrogène sont remplacés par un nombre correspondant d'équivalents de brome.

On obtient aussi ce corps en faisant bouillir du kyanol avec un excès d'eau bromée ; il tombe alors au fond du vase, qu'il recouvre d'une couche huileuse de couleur foncée. Quand la liqueur est froide, on décante l'acide bromhydrique, on lave avec de l'eau la masse solidifiée, et on la dissout dans l'alcool bouillant, dont elle se sépare presque toujours pendant qu'on filtre la dissolution, et se solidifie en une masse cristalline, soyeuse et radiée.

Digitized by Google

L'iode se dissout avec facilité dans le kyanol ; après quelque temps, il se sépare de la solution brune des tables blanches allongées et très bien déterminées d'hydriodate de kyanol, qu'on purifie en les exprimant entre des doubles de papier joseph, et en les lavant ensuite avec de l'éther. Fritzsche avait observé sur l'aniline la même décomposition.

Action de l'acide nitrique sur le kyanol. — Nous avons vu ailleurs qu'on peut mêler le kyanol avec l'acide nitrique étendu sans qu'il se décompose, tandis qu'en employant cet acide concentré et fumant, il suffit d'en verser quelques gouttes dans la base anhydre pour qu'elle se colore à l'instant en un bleu foncé comparable à celui du sulfate cupro-ammonique : la chaleur même la plus douce fait passer au jaune cette teinte bleue, et alors commence une violente réaction, accompagnée d'un grand dégagement de chaleur qui peut s'élever jusqu'à produire une explosion. Pendant ce temps, la liqueur, passant par toutes les teintes imaginables, prend une couleur écarlate foncée, et se remplit, par le refroidissement, d'une foule de cristaux rouges rectangulaires, qu'on lave avec de l'eau froide. Ils possèdent un goût très amer, et ne se dissolvent que difficilement dans l'eau bouillante. La potasse leur communique une couleur jaune et les transforme en prismes allongés de nitropicrate de potasse.

On pouvait prévoir la métamorphose du kyanol en acide nitro-picrique; celui-ci conserve tout le carbone de la base. 1 équivalent de kyanol et 6 équivalents d'acide nitrique renferment les éléments de 1 équivalent d'acide nitro-picrique, 4 équivalents d'acide nitreux et 4 équivalents d'eau.

1 équiv. de kyanol	C_{12}	H_{14}	N_2	
6 équiv. d'acide nitrique . .			N_{12}	O_{30}
	C_{12}	H_{14}	N_{14}	O_{30}
1 équiv. d'acide nitro-picrique	C_{12}	H_6	N_6	O_{14}
4 équiv. d'acide hyponitrique.			N_8	O_{12}
4 équiv. d'eau.		H_8		O_4
	C_{12}	H_{14}	N_{14}	O_{30}

Digitized by

Une solution de permanganate de potasse, dans laquelle on verse du kyanol, se solidifie en précipitant de l'hydrate de peroxide de manganèse. La liqueur qu'on en sépare, à l'aide du filtre, contient de l'acide oxalique, et l'azote de la base sous forme d'ammoniaque.

En faisant bouillir une solution de kyanol dans l'acide sulfurique avec du peroxide de plomb, on observe un dégagement d'acide carbonique, et la liqueur bleue prend l'odeur de l'acide formique ; l'hydrate de chaux dégage du résidu des torrents d'ammoniaque.

Quand on fait fondre du potassium dans une atmosphère de vapeur de kyanol, cette base se décompose rapidement, et il s'en sépare du charbon; en traitant le résidu noir par un acide, il s'en sépare beaucoup d'acide cyanhydrique.

Leukol. Formule : $C_{18} H_{16} N_2$ (Hofmann). — Nous avons déjà indiqué la préparation de ce corps. Il ne contient pas d'oxigène, et sa composition chimique le rapproche, sous tous les rapports, des autres bases volatiles, avec lesquelles il possède d'ailleurs la plus grande analogie.

Il constitue une huile incolore, douée d'une odeur désagréable qui rappelle celle de l'essence d'amandes amères. Sa saveur est encore plus brûlante que celle du kyanol. Il ne se solidifie pas à — 20° cent., et est bien moins volatil que le kyanol; il bout à 239° cent., c'est-à-dire à 57° plus haut que cette dernière base; il brûle avec une flamme brillante et fuligineuse, et se résinifie à l'air. On ne peut pas le distiller sans qu'il laisse dans la cornue un léger résidu jaune ; c'est ce qui empêche d'en prendre la densité de vapeur.

Le leukol est plus lourd que le kyanol; son poids spécifique est de 1,081 à 10° cent.

Il est encore moins soluble dans l'eau que le kyanol ; il y est plus soluble à chaud qu'à froid ; il se mêle en toutes proportions avec l'éther, l'alcool, l'esprit de bois, l'acétone, l'aldéhyde, le sulfure de carbone, ainsi qu'avec les huiles grasses et essentielles. Il produit de légers nuages blancs, lorsqu'on maintient par-dessus une baguette humectée d'acide chlorhydrique, et comme le kyanol, il n'exerce de

Digitized by Google

réaction alcaline que sur la matière colorante des dahlias. Il agit comme le kyanol sur le soufre, le phosphore, l'arsenic, le camphre, la colophane, le copal et le caoutchouc; il en diffère en ce qu'il ne coagule pas l'albumine.

La force avec laquelle ce corps disperse et réfracte les rayons lumineux est remarquable; elle est beaucoup plus grande que celle du kyanol. Son indice de réfraction est 1,645, c'est-à-dire absolument le même que celui du sulfure de carbone.

Le leukol est mauvais conducteur de l'électricité.

Il diffère essentiellement du kyanol par sa réaction sur l'hypochlorite de chaux et l'acide chromique, avec lesquels il ne produit pas de coloration bleue.

Le leukol produit, dans le sulfate de cuivre, un précipité bleu, ne changeant pas par l'ébullition de la liqueur. Les précipités formés par le leukol dans les persels de fer et d'alumine, ainsi que dans les bichlorures de mercure, de platine, de palladium, d'or, d'étain et d'antimoine, ressemblent, par leur couleur et leurs propriétés, à ceux que produit le kyanol. Il trouble légèrement les sels de plomb et le protosulfate de fer, et donne, avec la solution de noix de galle, le précipité jaune-brun qui caractérise les bases organiques. Il n'altère en rien la solution des autres sels métalliques.

Combinaisons du leukol. — Le leukol se dissout aisément et avec production de chaleur dans tous les acides; mais ses sels ne cristallisent pas avec cette facilité qui caractérise ceux de kyanol. Il ressemble, sous ce rapport, à la nicotine et à la conine. C'est de la dernière de ces bases qu'il se rapproche le plus par sa capacité de saturation.

L'odeur particulière du leukol disparaît entièrement dans les sels. Les alcalis fixes les décomposent et en séparent le leukol en un coagulum qui ne se change en huile limpide qu'au bout d'un certain temps. L'ammoniaque produit aussi cette décomposition, bien qu'à une température élevée le leukol décompose les sels ammoniacaux avec la plus grande facilité. Quand on verse quelques gouttes de kyanol sur un

Digitized by

sel sec de leukol, il s'en dégage aussitôt l'odeur de cette dernière base, ce qui prouve que le kyanol a des propriétés alcalines plus prononcées que le leukol.

Sulfate de leukol. — Quand on verse quelques gouttes d'acide sulfurique concentré dans une solution éthérée de leukol, le sulfate s'en sépare sous forme d'un liquide glutineux qui tombe au fond du vase. Abandonné à lui-même, dans une fiole bouchée, sans que l'éther ait été décanté, ce sel prend au bout de quelques jours un aspect cristallin.

Oxalate de leukol. — On ne peut avoir que difficilement ce sel en cristaux, encore ne sont-ils jamais d'une forme bien déterminée.

Il se dissout très aisément dans l'alcool, l'éther et l'eau. Cette circonstance peut être utilisée pour séparer le kyanol du leukol; on n'a qu'à verser une dissolution alcoolique d'acide oxalique dans la solution éthérée ou alcoolique du mélange de ces deux bases; au bout de quelque temps il s'en sépare alors presque tout l'oxalate de kyanol à l'état d'une masse cristalline et blanche, tandis que le leukol reste en dissolution.

Nitrate de leukol. — C'est, de tous les sels de leukol, celui qui cristallise avec le plus de facilité. On le prépare en abandonnant à lui-même, sous une cloche, au-dessus de l'acide sulfurique, un mélange de leukol et d'acide nitrique étendu. Après quelque temps le sel se sépare de cette solution jaune d'ambre, en aiguilles entrelacées et concentriques, qu'on obtient blanches et pures en les pressant entre des doubles de papier joseph. Il est extrêmement soluble dans l'eau et l'alcool; il cristallise facilement dans le dernier; il est insoluble dans l'éther; exposé à l'air, il se colore rapidement en rouge de sang.

Chauffés avec précaution, les cristaux fondent en un liquide transparent, qui, lorsqu'on élève la température, se change en un gaz incolore, lequel, en se refroidissant, recouvre d'étoiles cristallines les parois du tube où l'on opère.

Chlorhydrate de leukol. — A peine peut-on l'obtenir cristallisé. Le mélange destiné à produire ce sel se dessèche

Digitized by Google

sous le récipient de la machine pneumatique en un sirop épais. En faisant arriver du gaz chlorhydrique sec à la surface d'une solution de leukol dans l'éther, la nouvelle combinaison se sépare en gouttes qui, se déposant au fond du vase, s'y réunissent en un liquide lourd et gluant, lequel, après un temps très long, se prend enfin en une masse légèrement cristalline.

Chlorure de platine et de leukol. Formule : $C_{18}H_{16}N_2 + Cl_2H_2 + Cl_4Pt$ (Hofmann). — Il se précipite quand on mêle une solution de bichlorure de platine avec celle du leukol dans l'acide chlorhydrique. Le précipité cristallin possède une teinte orangée un peu plus claire que celle de la combinaison correspondante du kyanol. Ce sel, qui est légèrement soluble dans l'eau, l'est peu dans l'alcool et l'éther : aussi le mélange des deux derniers convient-il fort bien pour laver le sel. Ce chlorure se dissout en petite quantité dans l'acide chlorhydrique. Les solutions aqueuse et chlorhydrique de ce sel, évaporées très lentement, déposent des cristaux arrondis.

Bichlorure de mercure et de leukol. Formule : $C_{18}H_{16}N_2 + 2(Cl_2Hg_2)$ (Hofmann). — C'est un précipité blanc cristallin qu'on obtient en mélangeant du sublimé corrosif avec une solution alcoolique de leukol. Il faut se garder d'employer trop peu d'alcool pour cette préparation, parce que le sel s'attacherait alors, sous la forme d'une masse graisseuse, aux parois du verre. Il ressemble, sous tous les rapports, à la combinaison correspondante du kyanol.

Le leukol forme, avec le deutochlorure d'étain et le protochlorure d'antimoine, des sels doubles analogues à celui de mercure. On obtient le premier en mêlant du bichlorure d'étain avec une solution de chlorhydrate de kyanol. C'est une huile jaune qui tombe au fond du vase, où elle se prend, après quelque temps, en une masse cristalline. On prépare le sel antimonique en dissolvant dans l'acide chlorhydrique bouillant le précipité produit par le leukol dans le perchlorure antimonique ; il cristallise dans la solution lorsqu'elle se refroidit.

itized by Google

Produits de décomposition du leukol. — Les produits de la décomposition de cette base n'offrent pas, à beaucoup près, au moins de prime abord, le même intérêt que les nombreuses métamorphoses du kyanol. On ne les a pas étudiés bien attentivement jusqu'ici.

L'acide chromique dissous dans l'eau résinifie le leukol sec. Il enflamme le leukol anhydre tout aussi promptement que le kyanol. Au reste la même réaction se présente avec la nicotine, la conine, la quinoléine de Gerhardt et la sinamine.

En traitant le leukol par un mélange de chlorate de potasse et d'acide chlorhydrique, la liqueur se couvre rapidement d'une couche d'huile orangée, qui, en se refroidissant, se change en une masse gluante, tout-à-fait insoluble dans l'eau. Ce corps se dissout facilement dans l'alcool, surtout à chaud, et ne s'en sépare pas, par le refroidissement, en cristaux, mais dans un état complétement amorphe. Il ne produit pas d'acide nitro-picrique lorsqu'on le traite par l'acide nitrique.

Quand on fait passer un courant de chlore à travers le leukol, il se change immédiatement en une résine noire, en s'échauffant beaucoup et en dégageant de l'acide chlorhydrique.

Le corps qu'on obtient en faisant agir le brome sur le leukol et ses sels paraît être de la même nature. Il est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool et l'éther, d'où il se précipite amorphe par le refoidissement. L'iode se dissout dans le leukol, mais sans y déterminer la formation de cristaux.

L'acide nitrique, même fumant, n'attaque le leukol qu'avec beaucoup de lenteur. Sous l'influence longtemps prolongée d'un grand excès d'acide nitrique, le leukol finit par se transformer en une masse brune qu'on peut tirer, à chaud, en longs fils, tandis qu'à froid elle constitue une résine cassante. Elle est amère et se dissout facilement dans la potasse; ce n'est pas de l'acide nitropicrique.

Digitized by Google

La permanganate de potasse décompose le leukol, comme le kyanol, en acide oxalique et en ammoniaque.

Le potassium se dissout aussi dans le leukol avec dégagement d'hydrogène ; chauffé dans une atmosphère de leukol, ce métal produit du cyanure de potassium.

Le caractère le plus saillant du leukol, c'est la résistance qu'il oppose à l'action d'une chaleur très élevée, circonstance d'ailleurs fort naturelle, puisque cet alcaloïde se produit dans les appareils de distillation des usines à gaz.

Hofmann n'a pas trouvé de *pyrrol* dans l'huile du goudron de houille.

Quant aux *acides brunolique* et *rosolique*, voici ce qu'en dit Runge : si l'on ajoute un acide à la liqueur alcaline obtenue en traitant par du lait de chaux l'huile de goudron, il s'en sépare un mélange d'acides carbolique, brunolique et rosolique. Quant on soumet l'huile à la distillation avec de l'eau, il passe de l'acide carbolique, tandis que la cornue retient un résidu brun et poisseux qui renferme les deux autres acides. On le dissout dans un peu d'alcool et l'on mélange la solution avec du lait de chaux : il se produit ainsi du rosolate de chaux qui reste en dissolution avec une teinte rose ; le brunolate de chaux se sépare sous la forme d'un précipité brun.

Si l'on traite le précipité brun par de l'acide hydrochlorique, celui-ci s'empare de la chaux, et l'acide brunolique reste à l'état de flocons bruns.

Pour préparer l'acide rosolique il est convenable d'évaporer, dans un bain-marie, à consistance de sirop, la combinaison calcaire qu'on obtient en traitant l'huile de goudron par du lait de chaux, et de la mélanger avec $\frac{1}{3}$ d'alcool, de manière qu'il s'en sépare, au bout de quelques jours, des cristaux de rosolate de chaux, colorés en rose. On les purifie en les dissolvant dans l'eau, évaporant, décomposant et redissolvant dans du lait de chaux. Quand enfin la solution du rosolate est devenue d'un rouge pur, on en sépare l'acide rosolique au moyen de l'acide acétique.

Digitized by Google

L'acide rosolique est une masse résineuse d'une couleur orangée; il se dissout dans l'alcool, mais il est insoluble dans l'eau. Il donne avec certains mordants des couleurs et des laques rouges qui peuvent rivaliser pour la beauté avec celles de garance et de cochenille. Il est le produit de l'action des alcalis sur l'huile de goudron; car, la solution, d'incolore qu'elle est d'abord, rougit par une ébullition prolongée et dépose alors du rosolate de chaux.

L'acide brunolique qui accompagne l'acide rosolique est vitreux, brun, aisé à réduire en poudre.

NAPHTALINE.

Formule : $C_{10}H_8$. Poids atomique : 814,29.

Ce corps a été observé pour la première fois dans le goudron de houille par Garden; il a été dénommé et décrit d'une manière détaillée par Kidd.

Selon Reichenbach, il se forme toutes les fois que la distillation sèche des matières organiques s'effectue à une température très élevée ou qu'on soumet les produits de cette distillation à l'action d'une forte chaleur, en leur faisant traverser des tubes chauffés au rouge. Suivant d'autres observateurs, tous les goudrons renfermeraient de la naphtaline en dissolution dans des huiles empyreumatiques et la fourniraient aisément par la destruction de ces dernières, soit par l'action de la chaleur (Dumas), soit par celle de l'oxigène ou du chlore (Laurent).

La naphtaline se produit aussi dans la préparation du noir de fumée; dans la décomposition du gaz oléfiant par le chlore; dans la distillation sèche du benzoate de chaux, où elle accompagne la benzone; dans le passage des vapeurs de camphre à travers un tube incandescent; dans la distillation de la poix blanche (Pelletier et Walter), etc.

En dirigeant goutte à goutte du goudron de houille dans un cylindre chauffé au rouge, Kidd l'obtint mélangée avec d'autres produits. Pour l'isoler, suivant Laurent, on chauffe le goudron qui a séjourné pendant quelque temps à l'air,

Digitized by Google

dans des vases découverts de manière à faire vaporiser toute l'eau, puis on le soumet à la distillation. Il passe d'abord une huile jaune qui noircit à l'air, et qui dépose de la naphtaline quand on la refroidit à 10°; plus tard cette huile se trouve tellement chargée de naphtaline qu'elle se prend d'elle-même en une masse molle; vers la fin de l'opération on voit passer un produit gluant, de couleur orangée, et qui renferme beaucoup de paranaphtaline.

Le même chimiste indique encore le procédé suivant, qui est plus expéditif: on réduit, par la distillation, le goudron ordinaire à la moitié de son volume, puis on fait passer du chlore dans le produit distillé, pendant plusieurs jours; il se développe alors de l'acide hydrochlorique qui se condense, en grande partie, ainsi qu'un liquide rouge, dans le récipient. Quand l'huile est devenue entièrement noire, on la lave avec de l'eau afin d'enlever l'acide hydrochlorique, ainsi qu'une substance particulière qui n'a pas encore été examinée (l'ammoniaque la précipite en flocons blancs qui se réunissent peu à peu en globules verts d'une odeur très forte); on distille ensuite le mélange jusqu'à ce qu'il se carbonise, on refroidit à — 10° le produit distillé, et l'on soumet à l'action de la presse la naphtaline qui s'y dépose. On la purifie par des cristallisations réitérées dans l'alcool. C'est par ce procédé que Laurent s'est procuré une quantité de matière très considérable.

La naphtaline est cristalline, transparente et incolore; elle possède une odeur particulière qui n'est pas désagréable à distance; sa saveur est âcre et aromatique. On l'obtient en tables minces par l'évaporation lente de sa solution alcoolique, ainsi que par la sublimation lente. Elle se dépose d'une solution dans 10 parties d'alcool en paillettes miroitantes; fondue, elle possède une densité de 1,048. Elle fond à 79° et bout à 212°; la densité de sa vapeur est de 4,528 (Dumas). Elle distille aisément avec les vapeurs d'eau, s'enflamme difficilement et brûle avec une flamme brillante, très fuligineuse. Elle n'a aucune réaction ni acide ni alcaline, est insoluble dans l'eau froide, peu soluble dans l'eau bouillante;

Digitized by Google

toutefois l'eau saturée de naphtaline à l'ébullition se trouble par le refroidissement. Elle se dissout dans 4 parties d'alcool bouillant ; la solution se fige par le refroidissement ; elle se dissout aussi avec facilité dans l'éther, les huiles essentielles et les huiles grasses ; la solution dans l'essence de térébenthine saturée à chaud la dépose, dit-on, en cristaux prismatiques terminés par des pointes pyramidales.

Elle se combine avec le chlore et le brome. L'acide nitrique et l'acide sulfurique la décomposent en donnant des produits particuliers. L'acide hydrochlorique la dissout en petite quantité avec une teinte rouge ; l'acide acétique et l'acide oxalique la dissolvent également en se colorant en rouge ; la solution acétique saturée à chaud se prend par le refroidissement en une masse cristalline.

PRODUITS DE L'ACTION DU CHLORE ET DU BROME SUR LA NAPHTALINE *.

Traitée par le chlore, la naphtaline donne naissance immédiatement au moins à deux produits, le chlorure de naphtaline $Cl_8 + C_{20}H_{16}$, et le sous-chlorure $Cl_4 + C_{20}H_{16}$, en même temps qu'il se dégage de l'acide hydrochlorique, provenant de l'action du chlore sur un des deux chlorures précédents.

Par l'action du brome, il se forme immédiatement du bronaphtase, avec dégagement d'acide hydrobromique. Il n'existe pas de bromure de naphtaline. Par un excès de brome, il se forme d'autres composés qui résultent de l'altération du bronaphtase.

Chlonaphtase. Formule : $C_{20}H_{14}Cl_2$. — On obtient ce composé en faisant bouillir du sous-chlorure de naphtaline avec une dissolution alcoolique de potasse. Par l'addition de l'eau il se dépose une huile, que l'on soumet à la distillation pour la purifier. On pourrait encore le préparer en distillant un grand nombre de fois le sous-chlorure de naphtaline ; mais

* Tout ce chapitre est extrait des Mémoires de M. Laurent.

Digitized by Google

celui-ci se décompose si difficilement, que le produit distillé en renferme toujours.

Le chlonaphtase est huileux, incolore, soluble en toutes proportions dans l'éther; il distille sans altération, et n'est point décomposé par la potasse.

Le brome le décompose avec effervescence et le transforme en bromure de chlorabronaphtèse.

Bronaphtase. Formule : $C_{20}H_{14}Br_2$. — Ce produit s'obtient en faisant agir le brome sur la naphtaline. Si l'on verse trop de brome, il se forme du bronaphtèse, et si l'on en verse trop peu, il reste de la naphtaline non attaquée; et comme ces trois corps ont à peu près la même solubilité dans l'alcool et dans l'éther, il est difficile d'obtenir le bronaphtase pur.

C'est une huile incolore, volatile sans décomposition, et inattaquable par une dissolution alcoolique de potasse.

Le chlore se combine avec elle en formant un sous-chlorure de bronaphtase et une huile particulière.

Le brome le change en bronaphtèse et en d'autres produits qui résultent de l'action du brome sur le bronaphtèse.

Chlonaphtèses. Formule : $C_{20}H_{12}Cl_4$. — Il existe au moins sept modifications isomères de ce nom. Quatre d'entre elles s'obtiennent en distillant le chlorure de bronaphtalise, deux en traitant ce chlorure par la potasse, et une en soumettant le nitronaphtèse à l'action du chlore.

Modification c. — On la prépare en distillant, dans une cornue, du chlorure de naphtaline. Pendant toute l'opération il se dégage des vapeurs d'acide chlorhydrique. La cornue ne renferme que des traces de charbon.

Le produit contenu dans le récipient est huileux; mais, au bout de quelques minutes ou bien de quelques heures, il commence à cristalliser. Ordinairement on voit d'abord apparaître des lames rhomboïdales très nettes. Pour les séparer on décante l'huile dans un autre vase, d'où on la décante de nouveau, s'il se dépose encore des lames rhomboïdales. A celles-ci succèdent des aiguilles de chlonaphtèse *c*. Ces aiguilles sont mêlées avec une quantité très variable de chlonaphtèse huileux.

Digitized by

Le chlonaphtèse *c* est incolore, très soluble dans l'éther, un peu moins dans l'alcool. Dans ce dernier dissolvant, il cristallise en belles aiguilles, dont la section est un rhombe. Elles sont terminées par des pointes très aiguës. Ces cristaux sont ordinairement accolés deux à deux dans le sens de leur longueur en formant une gouttière.

Modification f. — On a vu dans la préparation du chlonaphtèse *c* que, ordinairement, il se dépose d'abord des lames rhomboïdales; celles-ci constituent la modification *f*; après avoir décanté l'huile au milieu de laquelle elles se trouvent, on les fait dissoudre dans l'éther, et l'on abandonne la dissolution à une évaporation spontanée très lente, dans une fiole à fond plat. Au bout de deux ou de trois jours, il se forme de très belles lames rhomboïdales, mêlées avec quelques groupes d'aiguilles de chlonaphtèse *c*; on sépare celles-ci à l'aide d'une pince, puis on lave très rapidement avec quelques gouttes d'éther, qui dissout plus vite les aiguilles que les lames. On soumet celles-ci à une seconde et à une troisième cristallisation dans l'éther, pour les avoir tout-à-fait pures.

Le chlonaphtèse *f* est incolore, inodore, très soluble dans l'éther et dans l'alcool; il cristallise en tables rhomboïdales dont les angles sont de 77 et 103°. Les angles obtus sont ordinairement tronqués. Il entre en fusion vers 101°, et par le refroidissement, il cristallise en une masse composée d'écailles. Il distille sans altérer.

Une dissolution alcoolique de potasse ne le décompose pas. Le brome le change en chlorébronaphtèse *b*. L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à l'aide de la chaleur, et cette dissolution n'est pas précipitée par l'eau.

Modification x. — En distillant le chlorure de naphtaline, il se dégage, outre les deux chlonaphtèses *b* et *f*, une matière huileuse plus ou moins abondante. Quelquefois le produit distillé ne se solidifie pas par le refroidissement, ou bien très peu.

Cette huile, dissoute dans un peu d'alcool, et soumise à 8 ou 10° au-dessous de 0°, laisse déposer un peu de chlo-

Digitized by Google

naphtise *b;* du liquide surnageant, s'il est traité par l'eau, se sépare une huile qui, après avoir été desséchée, a donné à l'analyse les mêmes résultats que les chlonaphtèses *b* et *f;* ces trois corps sont donc isomères.

Elle distille sans altération.

La potasse en dissolution dans l'alcool ne la décompose pas.

Le chlore se combine avec elle en formant un liquide huileux qui est isomère avec le chlorure de chlonaphtise *b*, et qui se transforme, soit par la potasse, soit par la distillation, en chlonaphtose *e*.

Modification a. — Ce composé est liquide; il s'obtient en distillant le chlorure de naphtaline.

Cette huile est indécomposable par la potasse et par la distillation.

Voici les caractères qui la distinguent du chlonaphtèse *x:*

Lorsqu'on y fait passer un courant de chlore, on obtient une huile isomère avec celle qui se forme en traitant le chlonaphtèse *x* par le chlore. Mais tandis que celle-ci se transforme, soit par la potasse, soit par la distillation, en chlonaphtose *b*, l'huile obtenue avec le chlonaphtèse *a* se transforme, dans les mêmes circonstances, en chlonaphtose *a*.

On peut encore la préparer en traitant le sous-chlorure de naphtaline par le chlore, puis par la potasse ou par la distillation; mais il est impossible de l'avoir pure.

Modification a d. — Ce composé fut d'abord connu sous le nom de *chloronaphtalèse*. On le prépare en faisant bouillir du chlorure de naphtaline avec une dissolution alcoolique de potasse. En étendant de l'eau, il se précipite une matière qui reste liquide plusieurs minutes et même quelques heures avant de se solidifier.

On la reprend par l'alcool auquel on a ajouté un peu d'éther et on abandonne la dissolution à elle-même; si elle est suffisamment étendue, il se dépose de jolies aiguilles de chlonaphtèse *a d*. L'eau-mère alcoolique doit être mise à part.

Digitized by Google

Ce composé est incolore, inodore, très soluble dans l'alcool et l'éther. Il fond vers 28 à 30°; mais il peut revenir à la température ordinaire avant de se solidifier. Le potassium à 40 ou 50° le décompose subitement avec production de lumière. Il peut distiller sans altération. La potasse est sans action sur lui.

Le chlore le transforme en chlonaphtise *a c*. Le brome en dégage de l'acide hydrobromique et forme du chlorébronaphtise *a*. L'acide sulfurique de Nordhausen se comporte avec lui comme avec son isomère *c*.

Il cristallise en assez longues aiguilles à base rhombe, dont les angles sont de 58 à 122°.

Modification e. — Ce composé s'obtient, comme le précédent, en traitant le chlorure de naphtaline par la potasse. Il reste dans l'eau-mère alcoolique, d'où le chlonaphtèse *a d* s'est déposé; et par l'évaporation spontanée, il cristallise en aiguilles plus grosses que celles de *a d*, très nettes et très brillantes. Ce sont des prismes à six pans, dérivant d'un rhombe de 94 et 86°. Les angles aigus sont tronqués. Les bases sont remplacées par de longues aiguilles.

Il est très soluble dans l'alcool et l'éther; il fond à 31° et peut distiller sans altération. La potasse est sans action sur lui.

Le brome en dégage de l'acide bromhydrique. L'acide sulfurique se comporte avec lui à peu près comme avec les autres modifications.

Modification y. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans du nitronaphtèse tenu en fusion, on obtient, si la température a été trop élevée, du chlonaphtise *a*; mais si l'on a soin de ne pas dépasser le point de fusion, et si l'on ne décompose pas tout le nitronaphtèse, il se dégage des vapeurs d'acide hypo-azotique, et on l'obtient un produit qui est un mélange de nitronaphtèse, de chlonaphtèse *y* et de sous-chlorure de chlonaphtise liquide. A l'aide d'un peu d'éther, on dissout ce dernier corps; sur le résidu, on verse une plus grande quantité d'éther qui dissout le chlonaphtèse *y* et laisse le nitronaphtèse; par l'évaporation de l'éther, le

Digitized by Google

chlonaphtèse *y* cristallise. On le purifie par une ou deux cristallisations, puis on le sublime ou on le distille.

Ce composé sublimé se présente sous la forme d'aiguilles blanches, aplaties, sans formes déterminables. De tous les chlonaphtèses, c'est le moins soluble dans l'éther et l'alcool. Il fond à 95°, et par le refroidissement il cristallise en aiguilles barbues et radiées. Pour obtenir de jolies lamelles sublimées, on le place dans une petite capsule sur un bain de sable chauffé à 100° environ, et l'on recouvre le tout d'une cloche basse. Les aiguilles s'attachent aux parois de la cloche.

Caractères distinctifs des chlonaphtèses.

	A	C	AD	E	F	X	Y
FORME.	Liquide.	Aiguilles 112 à 130°.	Aiguilles 122°.	Aiguilles 94°.	Tables 130°.	Liquide.	Lamelles sublimées.
POINT DE FUSION.		50°	28 à 30°.	31°.	101°.		95°.
CHLORE.	Chlorure de chlonaphtèse liquide se changeant par KO en chlonaphtèse A.	Chlorure de chlonaphtèse solide.	Chlonaphtèse AC.		Chlonaphtone en lamelles.	Chlorure de chlonaphtèse liquide se changeant par KO en chlonaphtèse E.	
BROME.		Bromure de chlonaphtèse.	Chloré-bronaphtèse A.		Chloré-bronaphtèse B.		

Bronaphtèse *c*. Formule : $C_{20} H_{12} Br_4$. — On obtient facilement ce corps en versant du brome sur la naphtaline : il se forme d'abord du bronaphtase liquide ; par une plus grande quantité de brome, le produit devient solide et renferme alors du bronaphtèse. Pour le purifier on le fait dissoudre et cristalliser dans l'alcool. Il se présente sous la forme

Digitized by Google

de longues aiguilles, dont la section est un hexagone dérivant d'un rhombe de 66 à 67°.

Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en fusion à 59° ; en se refroidissant, il cristallise en une masse fibreuse.

Il est volatil sans décomposition et inaltérable par la potasse.

Le brome se combine avec lui et donne naissance à plusieurs combinaisons.

Le chlore agit sur lui à peu près comme le brome. Mis en ébullition avec le soufre, il se décompose.

Chlonaphtises. Formule : $C_{20} H_{10} Cl_6$. — Il existe plusieurs chlonaphtises isomères ; ils s'obtiennent de la même manière que les chlonaphtèses ; c'est principalement en distillant ou en traitant par la potasse deux chlorures de chlonaphtèse qu'ils se forment.

Modification a. — Ce corps prend naissance dans diverses circonstances. Il se forme quand on décompose par la chaleur ou par la potasse les produits de l'action du chlore sur le nitronaphtase et le nitronaphtèse.

Pour l'obtenir en grande quantité, on distille, ou bien on fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse, le chlorure de chlonaphtase *a*, huileux, qui se prépare facilement en faisant passer un courant de chlore dans le sous-chlorure de naphtaline, jusqu'à ce que celui-ci donne un produit solide par la distillation ou par une solution alcoolique et bouillante de potasse. On commence par purifier le chlonaphtase *a* en le mêlant avec un peu d'éther ; on l'abandonne à lui-même dans un lieu frais ; au bout d'un ou deux jours, on décante l'huile pour la séparer d'un dépôt cristallin, puis on la distille, ou on la fait bouillir avec de la potasse solide sur laquelle on verse une assez grande quantité d'alcool. Ainsi préparé, il n'est pas pur, il renferme un peu d'huile : pour séparer celle-ci, on dissout le tout à chaud dans un mélange de 3 à 4 parties d'éther sur une d'alcool, puis on bouche imparfaitement le vase, et on laisse refroidir. Il se dépose de belles aiguilles jaunes, cannelées, de 2 à 3 pouces de lon-

Digitized by Google

gueur. On décante la dissolution surnageante, et on la laisse s'évaporer très lentement. Elle donne encore des aiguilles; on décante de nouveau, et ainsi de suite, jusqu'à ce que les aiguilles soient mêlées de gouttes d'huile; alors on les soumet lentement à la presse entre du papier joseph, que l'on renouvelle. On réunit tous les produits cristallisés, on les dissout de nouveau dans un mélange d'éther et d'alcool, et par une ou deux cristallisations on les obtient très purs.

Si la teinte jaune persiste, on les distille et on les fait cristalliser.

Le chlonaphtise *a* est incolore, inodore; l'éther en dissout plus que son poids à la température ordinaire, tandis que l'alcool le dissout difficilement à l'aide de l'ébullition : aussi ce liquide le précipite d'une dissolution éthérée.

Dans l'éther, il cristallise en prismes à six pans, dont les angles sont de 120°, et dans l'alcool, il donne des aigrettes barbues. Il est mou comme la cire; ses cristaux se laissent rouler en tous sens sans se briser, et par la pression ils se soudent en une masse translucide. Ils peuvent se sous-diviser parallèlement à l'axe. Il fond à 75°, et par le refroidissement il cristallise en rectangles traversés par deux diagonales, dont chacune est hérissée de filets parallèles à l'autre. A une température assez élevée, il distille sans altération.

Le potassium le décompose avec dégagement de lumière. La potasse et l'acide nitrique sont sans action sur lui. L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à l'aide de la chaleur. L'eau versée dans cette dissolution ne donne pas de précipité si elle est chaude; mais après le refroidissement, elle se prend en une espèce de gelée qui renferme un produit cristallin.

Le chlore à chaud le transforme en chlonaphtose *a*.

Le brome le change, au soleil, en chloribronaphtose *a*.

La composition du chlorure de chlonaphtose *a* se représente par $Cl_8 + C_{20} H_{14} Cl_2$. En le distillant ou en le traitant par la potasse, il se forme $C_{20} H_{10} Cl_6$ et $H_4 Cl_4$ qui se dégage.

Modification ac. — On prépare ce composé en faisant passer un courant de chlore dans le chlonaphtèse *ad* fondu. Il

Digitized by

se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient une matière blanche que l'on pourrait facilement confondre avec le chlonaphtise *a*. On la purifie en la faisant cristalliser une ou deux fois dans un mélange d'alcool et d'éther.

Le chlonaphtise *ac* est blanc, très soluble dans l'éther; il est plus soluble dans l'alcool que le chlonaphtise *a* : aussi la dissolution éthérée n'est-elle pas précipitée par l'alcool.

Il cristallise en belles aiguilles à six pans, dérivant d'un prisme à base rhombe de 67 et 113°; les angles aigus sont tronqués.

Il est mou comme de la cire; il se laisse tordre en tous sens, mais un peu moins que le chlonaphtise *a*.

Dans l'alcool, il cristallise en aiguilles dirigées en tous sens, et non groupées en barbes de plume.

Il fond à 66°, et par le refroidissement, il cristallise comme le chlonaphtise *a*. Il distille sans s'altérer. La potasse est sans action sur lui. L'acide sulfurique de Nordhausen se comporte avec lui à peu près comme avec le chlonaphtise *a*.

Modification g. — Lorsqu'on fait bouillir une dissolution alcoolique de potasse avec du chlonaphtose cristallisé et pulvérisé, on obtient, par l'addition de l'eau, un précipité qui est un mélange de trois chlonaphtises *a*, *g* et *c*.

On enlève d'abord *a*, à l'aide d'une petite quantité d'éther (on pourrait employer d'abord l'alcool, qui dissoudrait *c* et *g* avant *a*); on dissout ensuite *g* et *c* dans l'éther, auquel on ajoute quelques gouttes d'alcool.

Il faut toujours ajouter un peu d'alcool à l'éther lorsque le produit que l'on veut faire cristalliser ou bien les matières dont on veut le séparer sont très solubles dans l'éther, parce que, lorsqu'on décante la dissolution surnageante, les cristaux qui en sont humectés se ternissent, de sorte qu'on ne peut en mesurer les angles.

La dissolution éthérée qui renferme *c* et *g* doit être mise dans un flacon à large ouverture et recouvert d'une feuille de papier.

Par l'évaporation spontanée, *g*, qui est en plus grande

Digitized by Google

quantité que *c*, se dépose le premier. On décante la dissolution, on la laisse évaporer spontanément, et on la décante encore tant qu'il se forme des cristaux homogènes. Enfin *g* et *c* cristallisent ensemble : le premier en formant des groupes de prismes très brillants terminés par des pointes acérées ; le second en formant des aiguilles fines uniformes, traversant la dissolution dans tous les sens. On les sépare alors mécaniquement, et l'on répète les cristallisations sur les parties triées.

Le chlonaphtise *g* est incolore, transparent, très brillant. Il est très soluble dans l'éther, un peu moins dans l'alcool. Il cristallise en prismes, dont la section est un rhombe de 50 et 130° ; elles sont très cassantes, non élastiques, et se laissent facilement réduire en poudre.

Il entre en fusion vers 69 à 70°. En se refroidissant, il produit un phénomène très singulier.

Si l'on en fait fondre un décigramme sur une feuille de verre, il se solidifie par le refroidissement, en formant une masse légèrement translucide, qui, vue à la loupe, est composée de petites rosaces radiées.

Au bout d'une minute environ, cette masse translucide devient subitement opaque. Si, immédiatement après qu'il est solidifié, on le touche avec un corps dur, on sent qu'il est mou comme le chlonaphtise *a* ; mais aussitôt qu'il est devenu opaque, on trouve qu'il est devenu dur et facilement pulvérisable. Si on le touche le plus légèrement possible, à l'aide d'une barbe de plume, une demi-minute après qu'il s'est solidifié, il devient subitement opaque.

La potasse et la distillation ne le décomposent pas.

L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à l'aide de la chaleur ; par l'addition d'une petite quantité d'eau, il se forme un précipité blanc qui se redissout dans l'eau chaude.

Le chlorure de chlonaphtase cristallisé a pour formule : $Cl_8 + C_{20} H_{14} Cl_2$. Sous l'influence de la potasse, il donne trois chlonaphtises $C_{20} H_{10} Cl_6$ et $H_4 Cl_4$ qui se combinent avec l'alcali.

Digitized by Google

Modification c. — On le prépare en faisant bouillir une dissolution alcoolique de potasse avec du chlorure de chlonaphtase cristallisé.

Il se trouve mêlé avec le chlonaphtise *g*; c'est lui qui constitue les longues aiguilles fines disséminées en tous sens. Après l'avoir trié mécaniquement, on le fait cristalliser une ou deux fois dans un mélange d'alcool et d'éther.

Il forme de longues aiguilles d'une grosseur uniforme, élastiques et cassantes. Leur section est un rhombe de 67 et 113°.

Il entre en fusion vers 78 à 80°; en se refroidissant, il produit un phénomène à peu près semblable à celui qu'offre le chlonaphtise *g*. Il se solidifie en formant des rosaces microscopiques, légèrement translucides. Peu à peu il devient opaque, mais l'opacité ne s'étend pas sur toute la masse. Le choc ne hâte pas ce phénomène. En refondant en partie la masse opaque, elle cristallise toujours en rosaces légèrement translucides, même au contact de la partie solide; puis elle redevient lentement opaque.

En refondant le chlonaphtise *g* opaque, on voit très nettement qu'il est formé de petits prismes, tandis que, en refondant *c* opaque, on n'aperçoit que des rosaces.

Avec l'acide sulfurique de Nordhausen, il se comporte comme *g*.

Modification d. — On prépare ce composé en distillant du chlorure de chlonaphtase cristallisé. Il se dégage de l'acide hydrochlorique, et dans le récipient, on obtient un mélange de deux chlonaphtises *a* et *d*. A l'aide d'une petite quantité d'éther, on enlève d'abord *a*.

On dissout le résidu dans ce même liquide, auquel on a ajouté quelques gouttes d'alcool; par l'évaporation spontanée il se dépose de belles aiguilles, brillantes, groupées et semblables au chlonaphtise *g*; mais les angles sont différents. La section des aiguilles est un hexagone dérivant d'un rhombe de 56 à 124°.

Il est très soluble dans l'éther, beaucoup moins dans l'alcool.

Digitized by Google

Il fond vers 88 à 90°; par le refroidissement, il se solidifie en une masse translucide, composée de longues aiguilles, et dont la surface a un bel aspect moiré; alors il est mou comme de la cire, mais peu à peu il devient dur et opaque.

Il est volatil sans décomposition, et inaltérable par la potasse. L'acide sulfurique se comporte avec lui comme avec les autres chlonaphtises.

Modification a d. — Pour préparer ce composé, on fait bouillir une dissolution alcoolique de potasse, avec le chlorure double de naphtaline et de chlonaphtase. L'eau versée dans la dissolution y occasionne un précipité qui paraît être un mélange des chlonaphtises *a d*, *a* et de chlonaphtèse liquide.

A l'aide d'un peu d'éther, on enlève les deux derniers, et par de l'éther bouillant, on fait dissoudre et cristalliser sur le chlonaphtise *a d*. Ce radical se présente sous la forme d'aiguilles blanches, soyeuses, médiocrement solubles dans l'éther, et très peu dans l'alcool.

Il n'entre en fusion qu'à 160°; par le refroidissement, il se solidifie en formant des rosaces microscopiques, légèrement translucides; alors il est mou comme de la cire, il devient ensuite opaque et dur.

Il est volatil sans décomposition, inaltérable par la potasse.

Digitized b

Caractères distinctifs des chlonaphtises.

	A	AC	C	G	D	AD
FORME.	Prismes à six pans de 120°.	Prismes à six pans. Rhombe de 113°.	Longues aiguilles uniformes. Rhombe de 113°.	Prismes terminés par des aiguilles. Rhombe de 130°.	Comme G. Rhombe de 124°.	Aiguilles soyeuses. Rhombe de 122°.
DURETÉ, ETC.	Mou.	Mou.	Élastique, cassant.	Non élastique, cassant.	Comme G.	
POINT DE FUSION.	73°.	66°.	78 à 80°.	69 à 70°.	88 à 90°.	160°.
ÉTAT APRÈS LA FUSION.	Rectangles mous.	Rectangles mous.	Rosaces translucides, devenant lentement opaques par le repos.	Rosaces translucides, devenant subitement opaques par le contact d'un corps étranger.	Aiguilles à aspect moiré, translucides, devenant opaques par le repos.	Rosaces translucides, devenant opaques par le repos.
ÉTHER.	Extrêmement soluble.	Très soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Peu soluble.
ALCOOL.	Très peu soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Soluble.	Peu soluble.

Bronaphtise. Formule : $C_{20} H_{10} Br_6$. — On peut obtenir ce corps en chauffant le bromure de bronaphtine; il se dégage du brome pur, et il reste dans la cornue un mélange de bronaphtise et de bronaphtèse. On le dissout dans l'éther, et on l'abandonne à l'évaporation spontanée. Il se dépose d'abord du bronaphtise qui forme au fond du vase une couche de cristaux groupés verticalement. Ce sont de petites aiguilles lamelleuses. Plus tard, il se dépose un bronaphtèse cristallisé en aiguilles beaucoup plus fines et groupées en petites sphères opaques.

Il est incolore, assez soluble dans l'éther, et très peu dans l'alcool; il cristallise dans ce dernier liquide en aiguilles plates

Digitized by Google

extrêmement déliées. Il fond vers 60° ; en se refroidissant, il cristallise en aiguilles rayonnées. Il peut quelquefois descendre jusqu'à la température ordinaire avant de se solidifier ; il a alors un aspect cristallin différent.

Chlorebronaphtèse *a*. Formule : $C_{20} H_{10} Cl_4 Br_2$. — On prépare ce composé en mettant dans un flacon imparfaitement bouché quelques grammes de chlonaphtèse *a d*, et un léger excès de brome. Au bout d'un ou de deux jours, il se forme un nouveau produit sur lequel on verse quelques gouttes d'alcool, avec un peu d'ammoniaque, pour enlever l'excès de brome ; puis on le fait dissoudre dans l'alcool bouillant ; par le refroidissement, il se dépose sous la forme d'aiguilles fines. Le chlonaphtèse *a d*, s'il y en avait de non attaqué, resterait dans la dissolution alcoolique.

Ce nouveau composé est incolore, assez soluble dans l'alcool, et très soluble dans l'éther. Il ressemble beaucoup au chlonaphtise *a*. Comme lui, il a la consistance de la cire, et il cristallise par l'évaporation spontanée dans l'éther en aiguilles à six pans, dont les angles sont de 120 à 121°.

Il entre en fusion vers 80°, et par le refroidissement, il se solidifie en formant des rectangles traversés par deux diagonales hérissées de filets qui lui sont parallèles. Lorsque la solidification est complète, la surface de la masse possède un bel aspect moiré. La potasse est sans action sur lui.

On peut le distiller sans le décomposer.

Chlonaphtoses. Formule : $C_{20} H_8 Cl_8$. — Il existe quatre combinaisons isomériques, *a*, *b*, *e* et *k*.

Modification a. — Ce composé se forme dans plusieurs circonstances. Le moyen le plus simple de l'obtenir consiste à faire passer un courant de chlore dans le chlonaphtise *a* fondu. Il se dégage de l'acide hydrochlorique, et il se forme du chlonaphtose *a* qui ressemble au plus haut degré au chlonaphtise *a*.

On le purifie en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'éther légèrement alcoolisé. On le sépare aussi du chlonaphtise, s'il en reste de non attaqué.

Le chlonaphtose *a* est ordinairement un peu coloré en

Digitized by Google

jaune ; mais cette couleur est accidentelle. Il est quatre ou cinq fois moins soluble dans l'éther que le chlonaphtise *a*. Il est très peu soluble dans l'alcool bouillant.

Il est mou comme la cire, et se laisse souder par la pression des cristaux. Il cristallise en prismes à six pans, dont les angles sont de 120°; ces prismes sont plus brillants que ceux du chlonaphtise *a*, et au lieu d'être terminés par de longues aiguilles, ils sont ordinairement arrondis aux extrémités; presque tous sont percés d'un trou parallèle à l'axe.

Il entre en fusion à 106° ; en se refroidissant, il forme des rosaces microscopiques.

Il peut distiller sans s'altérer.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse est sans action sur lui.

Le chlore, à l'aide de la chaleur, le change en chlonaphtalase *a*, et probablement d'abord en chlonaphtase *a*.

L'acide sulfurique de Nordhausen agit sur lui comme sur le chlonaphtise *a*.

Modification b. — Lorsqu'on soumet à la distillation le chlorure de chlonaphtèse *b* cristallisé, il se décompose, de l'acide hydrochlorique se dégage, et dans le récipient on obtient un mélange de deux chlonaphtises *a* et *b* que l'on sépare facilement à l'aide de l'éther, car *a* y est très soluble et *b* très peu.

Si l'on veut avoir *b* parfaitement pur, il faut le dissoudre dans une grande quantité d'éther bouillant, après l'avoir pulvérisé, et l'abandonner à la cristallisation dans un vase parfaitement fermé. Il s'obtient au bout de quelques jours sous la forme de prismes à base oblique.

Ils sont très petits, très brillants, très verts. Il entre en fusion vers 125°, et en se refroidissant, il cristallise en belles aiguilles. L'acide sulfurique de Nordhausen agit sur lui comme sur le chlonaphtose *a*.

Il distille sans altération. La potasse ne le décompose pas.

Modification e. — On peut préparer ce corps de deux manières, soit en distillant, soit en faisant bouillir avec de l'alcool et de la potasse le chlorure liquide de chlonaphtèse *x*.

Digitized by Google

S'il est nécessaire, on soumet le nouveau produit à la presse entre plusieurs doubles de papier joseph, afin de séparer une petite quantité d'huile. On le fait ensuite bouillir avec de l'éther, qui enlève le reste de l'huile qui l'accompagne. Si on veut l'obtenir cristallisé, il faut le faire dissoudre, soit dans une très grande quantité d'éther bouillant, soit dans l'huile de pétrole. Dans l'un et l'autre liquide, il cristallise en aiguilles soyeuses comme de l'amiante.

Il est blanc, soyeux, flexible, cristallisé en aiguilles dont la section est un rhombe de 94 et 86.

Il est presque insoluble dans l'huile de pétrole, à la température ordinaire; mais par l'ébullition, il y est très soluble.

Il fond vers 170°, et se solidifie en une masse aciculaire. Il distille sans altération, et est inattaquable par la potasse.

Modification k. — Pour préparer ce composé, on pulvérise du chlorure de chlonaphtèse *c*, et on le fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse, tant que celle-ci se charge de chlorure de potassium. On étend d'eau la liqueur, on lave le résidu avec un peu d'alcool ou d'éther, puis on le fait dissoudre dans l'éther, ou mieux dans l'huile de pétrole bouillante. Par le refroidissement, il cristallise en aiguilles fines groupées en mamelons, qu'on lave avec de l'éther.

Le chlonaphtose *k* est en aiguilles extrêmement fines et courtes; leur section est un rhombe d'environ 100 et 80°.

Il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant.

L'huile de pétrole, à la température ordinaire, en dissout peu; par l'ébullition, elle le dissout en très grande quantité.

Il entre en fusion vers 125°; en se refroidissant, il se solidifie en une masse opaque, formée de petites rosaces radiées.

Il distille sans altération, et la potasse est sans action sur lui.

L'acide sulfurique de Nordhausen agit sur lui à peu près comme sur le chlonaphtose *a*.

Digitized by Google

Caractères distinctifs des chlonaphtoses.

	A	B	E	K
ÉLASTICITÉ.	Mou.	Cassant.	Flexible.	Flexible.
FORME.	Prismes à six pans, de 120°.	Prismes obliques, à base oblique, de 100, 101, 105°.	Longues aiguilles. Rhombe de 94°.	Courtes aiguilles. Rhombe de 100°.
POINT DE FUSION.	106°.	123°.	170°.	125°.
CRISTALLISATION APRÈS LA FUSION.	Rosaces microscopiques.	Aiguilles.	Aiguilles.	Rosaces.
ÉTHER.	Très soluble.	Très peu.	Très peu.	Très peu.
HUILE DE PÉTROLE.			Solution bouillante très étendue, se remplit entièrement de longues aiguilles.	Solution très étendue, laissant déposer de petites aiguilles groupées en mamelons qui n'occupent qu'une petite partie du liquide.

Bronaphtose *b*. Formule : $C_{20} H_8 Br_8$. — Il paraît qu'il existe deux bronaphtoses. On les obtient en distillant du bromure de bronaphtèse. Il se dégage de l'acide hydrochlorique accompagné d'une petite quantité de brome, et il distille une matière blanche qui est un mélange de deux substances que l'on sépare de la manière suivante :

Après les avoir lavées avec de l'éther, on les introduit avec de l'éther dans un tube de verre assez fort que l'on ferme à la lampe. On le place ensuite dans un bain d'eau, que l'on porte à 100° ; après le refroidissement, on brise le tube, et l'on en retire deux substances, l'une cristallisée en petits prismes courts, brillants, l'autre sous la forme d'aiguilles très fines. Par l'agitation sur une feuille de papier, et en soufflant dessus, on les sépare très facilement.

Digitized by Google

Le bronaphtose *b* est cristallisé en prismes obliques, à base oblique, tout-à-fait semblables à ceux du chlonaphtose *b*. Les pans sont inclinés l'un sur l'autre de 101° 30′.

La base est inclinée sur chaque pan de 101° 30′ à 102°.

Il est très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Il distille sans altération. La potasse est sans action sur lui.

Le bromure de bronaphtèse $Br_8 + C_{20} H_{12} Br_4$ perd par la distillation $H_4 Br_4$, et donne le bronaphtose *a*.

Chlorébronaphtose *b*. Formule : $C_{20} H_8 Br_4 Cl_4$. — On prépare ce composé en versant du brome sur le chlonaphtèse *f*. Celui-ci se dissout en dégageant de l'acide hydrobromique, et au bout de quelques minutes, le liquide se solidifie en aiguilles. On lave celles-ci avec de l'éther, puis on les fait dissoudre dans une très grande quantité d'éther. Par une évaporation spontanée, très lente, il se dépose de très petits prismes brillants, transparents, et parfaitement nets. Ils appartiennent au système prismatique oblique à base oblique.

Il est à peine soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillant. Il est indécomposable par la potasse et par la distillation.

Il entre en fusion vers 170°; en se refroidissant, il cristallise en aiguilles lamelleuses. Il offre, comme les chlonaphtises, un nouvel ensemble de dimorphisme. Si l'on refond en partie ces aiguilles, la portion fondue cristallise encore en aiguilles; mais en même temps on voit une seconde cristallisation, des espèces de quadrilatères opaques, recouvrir la première. Si l'on refond le tout, il cristallise alors seulement en aiguilles.

Le chlonaphtèse *f* $C_{20} H_{12} Cl_4$ forme, avec Br_8, $C_{20} H_8 Cl_4 Br_4 + H_4 Br_4$ qui se dégage.

Bromèchlonaphtose *b*. Formule : $C_{20} H_8 Cl_6 Br_2$. — Ce composé se prépare en traitant le bronaphtèse par le chlore. On le purifie en le faisant dissoudre dans une très grande quantité d'éther bouillant. Par une évaporation spontanée, extrêmement lente, il se dépose sous la forme de petits prismes obliques à base oblique, et beaucoup plus hauts que larges.

Il est à peine soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

Digitized by Google

La potasse est sans action sur lui. Il fond à 166°, et distille sans altération. Par le refroidissement, il cristallise en une masse fibreuse.

Chloribronaphtose *a*. Formule : $C_{20} H_8 Br_2 Cl_6$. — Lorsque l'on verse du brome sur le chlonaphtise *a*, celui-ci se dissout, mais sans se décomposer. Si l'on expose cette dissolution aux rayons solaires pendant plusieurs jours, il se dégage de l'acide hydrobromique, et l'on obtient du chloribronaphtose *a*; on le purifie en le faisant cristalliser à plusieurs reprises dans l'éther légèrement alcoolisé.

Il cristallise en prismes incolores à six pans, dont quatre angles sont de 117° 30′, et deux de 125°; il est mou comme de la cire, et se laisse tordre en tous sens sans se briser.

Après avoir été fondu, il cristallise en rosaces microscopiques à la température de 105 à 106°.

Il est volatil sans décomposition.

On voit, d'après la formule précédente, que le brome, en agissant sur le chlonaphtose *a*, lui a enlevé 2 atomes d'hydrogène qui ont été remplacés par 2 atomes de brome.

Bromachlonaphtose *a*. Formule : $C_{20} H_8 Cl_6 Br_2$. — On prépare ce composé en faisant passer un courant de chlore sur du bronaphtèse chauffé, dans le commencement de l'opération, à une température suffisante pour le fondre. On obtient une huile épaisse qui est un mélange de chlorure de bronaphtèse et d'une huile *x*. On la mêle avec un peu d'éther, et on l'abandonne au repos. Il se dépose des cristaux de chlorure de bronaphtèse. On décante la solution éthérée, et on la fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse. Il se forme du bromachlonaphtose *a* que l'on purifie en le faisant cristalliser plusieurs fois dans de l'éther alcoolisé.

Il ressemble complétement au chlonaphtose *a*; mais ses cristaux sont beaucoup plus beaux et plus nets. Ce sont des prismes à six pans, dont quatre angles sont de 120° 30′, et deux de 119°. Il est mou comme de la cire, assez soluble dans l'éther, cependant moins que le chlonaphtose *a*. L'al-

Digitized by Google

cool en dissout à peine. Après avoir été fondu, il se solidifie vers 100°, en formant des rosaces microscopiques.

Il est volatil sans décomposition.

Modification b. — En distillant du chlorure de bronaphtèse, il se dégage du brome et des vapeurs acides. On obtient dans le récipient un mélange de chlonaphtise *a* et de bromachlonaphtose *b*. A l'aide de l'éther, on dissout le chlonaphtise, et il reste une poudre blanche que l'on fait bouillir avec une grande quantité d'éther. Par l'évaporation spontanée, il se dépose de petits cristaux parfaitement nets et brillants. Ce sont des prismes obliques à base oblique. Ils sont beaucoup plus hauts que larges. Ces pans sont inclinés l'un sur l'autre de 102° 8′, et la base est inclinée sur les pans de 101 à 103°.

Il est très peu soluble dans l'éther et dans l'alcool bouillant.

Il est volatil sans décomposition.

Broméchlonaphtose *b*. Formule : $C_{20} H_6 Cl_6 Br_4$. — On prépare ce composé en faisant bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse, du chlorure de broméchlonaphtise pulvérisé. On obtient une poudre blanche que l'on dissout dans une très grande quantité d'éther bouillant, ou bien dans l'huile de pétrole bouillante. Par l'évaporation spontanée de la dissolution éthérée, on obtient de petits prismes obliques à base oblique, très nets et très brillants. L'éther retient en dissolution une petite quantité d'une matière cristallisée en aiguilles très fines.

Après avoir été fondu, il cristallise à 165 et 168° en longs prismes.

Il est volatil sans décomposition, et inattaquable par la potasse.

La composition du chlorure de broméchlonaphtise se représente par $Cl_8 + Br_4 Cl_2 H_{10} C_{20}$. Sous l'influence de la potasse, il se forme $Br_4 Cl_6 H_6 C_{20} + H_4 Cl_4$.

Chlonaphtalase *a*. Formule : $C_{20} H_4 Cl_{12}$. — On prépare ce composé en faisant passer sur le chlonaphtise *a* un courant de chlore à une très haute température, et pendant fort

longtemps. S'il est mêlé avec du chlonaphtalise *c*, on le sépare facilement, à l'aide de l'éther, de ce dernier, qui est très peu soluble dans ce liquide.

Le chlonaphtalase *a* est cristallisé en prismes à six pans, dont les angles sont de 120°. Il est mou comme de la cire, et il se laisse tordre sans se briser.

Il se dissout dans environ vingt fois son poids d'éther; le chlonaphtose *a* dans cinq ou six parties, et le chlonaphtise *a* dans moins d'une partie.

L'alcool en dissout à peine, et l'huile de pétrole une grande quantité.

Après avoir été fondu, il se solidifie à 143° en rosaces microscopiques.

Il est volatil sans décomposition, inaltérable par la potasse. L'acide sulfurique de Nordhausen n'en dissout qu'une faible quantité sous l'influence de la chaleur.

Chlonaphtalise *c*. Formule : $C_{20}Cl_{16}$. — On prépare ce corps en faisant passer du chlore dans du chlonaphtise *a* fondu.

Vers la fin de l'opération, on élève la température, et on expose l'appareil aux rayons solaires.

Le produit qu'on obtient est un mélange de chlonaphtalase et de chlonaphtalise qu'on peut séparer de la manière suivante.

On les fait dissoudre dans l'huile de pétrole bouillante. Comme le chlonaphtalase est soluble en plus grande quantité que l'autre, celui-ci se dépose le premier par le refroidissement. La solution de pétrole étant décantée, on y verse de l'éther. Par le repos, il se précipite du chlonaphtalise mêlé de chlonaphtalase. On reprend ce précipité par l'éther bouillant, qui dissout le chlonaphtalase, et on dissout le résidu dans l'huile de pétrole bouillante. Par le refroidissement, le chlonaphtalise cristallise.

Il se présente sous la forme d'aiguilles légèrement colorées en jaune pâle, très cassantes. Ce sont des prismes à quatre pans, dont les angles sont de 112° 30′ et 67° 30′.

Il est très soluble dans l'éther bouillant.

Digitized by Google

Si, après avoir été fondu, on l'agite avec une tige de verre, il se solidifie à 172°; et si on le laisse en repos, il cristallise en aiguilles à 138°.

Il est volatil sans décomposition, et inattaquable par la potasse.

Chloribronaphtuse. Formule : $C_{20}H_6Cl_6Br_4$. — On prépare ce composé en versant du brome sur du chlorure de naphtaline, et en exposant le mélange pendant un mois au soleil. Il se forme un mélange de chloribronaphtuse et de deux substances solubles dans l'éther, dont l'une huileuse et l'autre cristalline.

Le chloribronaphtuse étant presque insoluble dans l'éther, il est facile de le purifier au moyen de ce liquide.

Il se présente alors sous la forme d'une poudre blanche, fusible, et cristallisant par le refroidissement en rectangles traversés par deux diagonales.

Il est volatil sans décomposition.

Chlorure de naphtaline. Formule : $Cl_8 + C_{20}H_{16}$. — On le prépare en faisant passer un courant de chlore sur de la naphtaline. La combinaison se fait à la température ordinaire.

Si l'on opère sur une assez grande quantité, et si le courant de gaz est assez rapide, la naphtaline entre en fusion, et il se dégage constamment une petite quantité d'acide hydrochlorique. Vers la fin de l'opération, la matière fondue s'épaissit peu à peu, et elle se prend en une masse semblable à l'huile d'olive figée, ou bien il se dépose des cristaux grenus, recouverts d'une couche huileuse. Ce produit est ordinairement un mélange de plusieurs corps chlorés.

On verse un peu d'éther sur ce mélange, pour rendre l'huile plus fluide. Au bout d'un jour, on décante une partie de l'huile, et on jette le résidu sur un filtre. On le lave à plusieurs reprises avec de l'éther, puis on le fait dissoudre à l'aide de l'ébullition dans ce liquide Par le refroidissement et par l'évaporation spontanée, on obtient le chlorure de naphtaline d'une blancheur éclatante et plus ou moins bien cristallisé.

Comme ce produit est peu soluble dans l'éther, on peut employer pour sa purification le procédé suivant, qui est beaucoup plus économique et donne une plus grande quantité de chlorure.

Après avoir mêlé le produit de l'action du chlore sur la naphtaline avec un peu d'éther et filtré, on traite le résidu par l'huile de pétrole bouillante, qui dissout en très grande quantité le chlorure de naphtaline, et qui l'abandonne ensuite très rapidement, à quelques degrés au-dessous de son point d'ébullition, sous la forme de cristaux qui ont l'apparence des rhomboèdres. L'huile froide n'en retient que des traces.

Après avoir fait égoutter les cristaux dans un entonnoir, on les lave avec un peu d'éther.

Le chlorure de naphtaline cristallisé dans l'éther possède les propriétés suivantes : il est incolore, transparent, inodore, insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool, un peu plus dans l'éther; assez soluble dans ce liquide à 100°, très soluble dans l'huile de pétrole bouillante.

Il est décomposé par la distillation ; il se dégage de l'acide chlorhydrique et une matière huileuse ; il ne reste qu'une trace de charbon dans la cornue. Le produit distillé est un mélange de quatre chlonaphtèses isomères : *a*, *c*, *f* et *x*.

Ces produits sont toujours accompagnés d'une petite quantité de chlorure de naphtaline non décomposé.

La température à laquelle la décomposition s'opère paraît avoir une influence sur la proportion relative des chlonaphtèses.

Une dissolution alcoolique de potasse le décompose à l'aide de l'ébullition ; l'on obtient deux autres chlonaphtèses *e* et *ad* et du chlorure de potassium.

L'ammoniaque alcoolique le décompose également, mais lentement ; il paraît qu'il se forme du chlonaphtèse *c*.

Une dissolution de sulfure d'ammonium dans l'alcool le décompose sous l'influence de l'ébullition. Il se forme un nouveau composé insoluble dans l'alcool et dans l'éther. Il

Digitized by Google

renferme du soufre, du chlore et de l'oxigène. L'acide sulfurique de Nordhausen en dégage de l'acide chlorhydrique sous l'influence de la chaleur. Le liquide étendu d'eau, neutralisé par la baryte, et évaporé, donne un sulfate chloruré, difficilement cristallisable et très soluble.

Le chlore le transforme à chaud en chlorure double de chlonaphtase et de naphtaline, et en d'autres produits si la température a été assez élevée.

Le brome, au soleil, le transforme en chloribronaphtase et en quelques autres composés.

Le potassium le décompose avec dégagement de lumière.

L'acide nitrique le transforme en acides phtalique et oxalique.

Sous-chlorure de naphtaline. Formule : $Cl_4 + C_{20} H_{16}$. — Ce composé, qui est liquide, s'obtient toujours en même temps que le chlorure de naphtaline. Il est difficile de l'obtenir pur. Si le courant de chlore n'a pas été assez prolongé, il retient de la naphtaline, et s'il a été poussé trop loin, le sous-chlorure se transforme en une autre huile dont on ne peut le séparer. Il vaut mieux faire en sorte qu'il retienne encore un peu de naphtaline. Après en avoir séparé le chlorure solide à l'aide de l'éther, on l'expose à une basse température, afin de séparer le reste de ce chlorure qu'il retient en dissolution, puis on le chauffe peu à peu et longtemps dans une capsule, afin de volatiliser l'éther et la naphtaline.

Le sous-chlorure est huileux, soluble en toutes proportions dans l'éther, moins soluble dans l'alcool.

La distillation le décompose difficilement; car, à la cinquième ou sixième opération, la moitié environ en reste encore non décomposée; il se change en acide hydrochlorique et en chlonaphtase.

Le potassium le détruit lentement, même à l'aide de l'ébullition. Une dissolution alcoolique de potasse le change facilement en chlonaphtase et en chlorure de potassium.

Le chlore le change en deux chlorures de chlonaphtase isomères, dont l'un liquide et l'autre solide.

Digitized by Google

Si l'on chauffe trop, on obtient une grande quantité de chlonaphtise α, ou les produits de la décomposition de ce dernier par le chlore.

L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à chaud; il se dégage de l'acide hydrochlorique. La liqueur étendue d'eau et neutralisée par la baryte donne un sel peu soluble dans l'eau.

Chlorure de chlonaphtase. Formule : $Cl_8 + C_{20} H_{14} Cl_2$. — Ce composé, qui est le plus remarquable de la série par la beauté et la grosseur de ses cristaux, peut s'obtenir par deux procédés :

1° En traitant le chlorure de naphtaline fondu par le chlore; mais l'opération est trop difficile à conduire. Si l'on ne chauffe pas assez, l'attaque ne se fait pas; et si l'on chauffe trop, le chlorure de naphtaline se décompose.

2° En traitant le sous-chlorure de naphtaline brut par le chlore. Par ce procédé, on l'obtient facilement. Après avoir traité la naphtaline par le chlore, et séparé le chlorure solide à l'aide de l'éther, on fait chauffer le sous-chlorure huileux pour chasser l'éther, puis on y fait passer un courant de chlore pendant deux ou trois jours. Lorsque la liqueur devient trop épaisse, on la chauffe légèrement pour la rendre plus fluide. Il se forme un dépôt cristallin tout-à-fait semblable au chlorure de naphtaline. On décante l'huile, on jette le dépôt sur un filtre, et on le lave avec un peu d'éther pour enlever une partie de l'huile. Enfin, on le fait dissoudre dans l'éther bouillant, et l'on verse la dissolution dans un flacon à large ouverture, que l'on ferme avec une feuille de papier. Au bout de quelques jours, le fond du flacon est recouvert d'une couche de cristaux qui sont quelquefois un mélange des deux chlorures de naphtaline et de chlonaphtalase. Comme ces derniers sont très gros et très faciles à reconnaître, on les trie avec une pince, et l'on met à part les fragments douteux, pour les faire ensuite redissoudre dans l'eau-mère éthérée.

Les cristaux triés ont besoin de subir encore une ou deux cristallisations pour être parfaitement purs.

Digitized by Google

Le chlorure de chlonaphtase est incolore, transparent, inodore, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool, assez soluble dans l'éther. Il se dépose, dans ce dernier liquide, sous la forme de prismes droits à base rhombe.

Le chlorure de chlonaphtase cristallisé dans l'alcool possède une forme tout-à-fait différente de la précédente, et qui appartient au système prismatique oblique à base rhombe. Il entre en fusion à 105°. Si, après avoir été complétement fondu, on le laisse refroidir, il peut descendre jusqu'à 54° sans se solidifier. Alors il cristallise lentement en mamelons formés de zones concentriques, et les dernières portions peuvent descendre jusqu'à la température ordinaire en restant liquides, ou plutôt visqueuses. Mais si, après avoir porté sa température jusqu'à 105 à 110°, on y jette un petit fragment de cristal, ou bien si on le refond de manière à en laisser encore une parcelle non fondue, alors il cristallise rapidement à 105°, en formant de belles tables obliques à base rhombe.

Si la solidification s'effectue entre 54 et 105°, on a un mélange des deux formes; il se dépose des mamelons et des tables rhombes, mais beaucoup plus aiguës que les précédentes.

Par la distillation, il se décompose entièrement. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et l'on obtient les chlonaphtises *a* et *d*. Il ne reste pas de charbon dans la cornue.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le transforme en chlonaphtises *a*, *c* et *g*, et en chlorure de potassium.

L'acide nitrique bouillant le change en acides chloranaphtisique, phtalique et oxalique, et en une autre matière cristalline neutre, l'oxide de chloroxénaphtise.

Modification liquide. — Ce composé constitue l'huile qui accompagne le chlorure de chlonaphtase cristallisé, dont il est l'isomère. L'action que la potasse et la chaleur exercent sur lui ne peut pas laisser d'incertitude sur sa composition.

Par la distillation, il se convertit presque entièrement en

chlonaphtise *a*, mêlé d'une petite quantité de matière huileuse.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse donne naissance aux mêmes produits. C'est à l'aide de ce composé que l'on peut le plus facilement se procurer du chlonaphtase *a*.

On ne peut pas considérer ce chlorure liquide comme un mélange de chlorure de chlonaphtase cristallisé, et d'une huile qui aurait une composition peu différente de la sienne, parce que le chlorure liquide donne, soit par la distillation, soit par la potasse, plus de $\frac{7}{8}$ de son poids de chlonaphtise *a*, et parce que le chlorure cristallisé donne dans les mêmes circonstances plusieurs chlonaphtises isomères.

Chlorure de chlonaphtèse. Formule : $Cl_8 + C_{20}H_{12}Cl_4$. — *Modification c.* — On obtient ce composé en traitant le chlonaphtèse *c* fondu par le chlore. La combinaison s'opère sans dégagement d'acide chlorhydrique. On peut encore l'obtenir en faisant passer du chlore dans le mélange brut des chlonaphtèses obtenus par la distillation du chlorure de naphtaline.

Pour le purifier dans le premier cas, on lave le produit brut solide avec un peu d'éther, puis on fait dissoudre le résidu dans ce liquide bouillant.

Dans le second cas, on mêle le produit liquide très épais et transparent avec un peu d'éther, afin de lui donner de la fluidité; au bout de quelques minutes, il se dépose une poudre blanche de chlorure de chlonaphtèse.

Par le refroidissement, et mieux par l'évaporation lente et spontanée de la solution éthérée, on obtient de petits cristaux parfaitement nets et brillants : ce sont des prismes obliques à base rhombe.

Ce chlorure est incolore, inodore, peu soluble dans l'éther, encore moins dans l'alcool. Il entre en fusion à 141°; après avoir été complétement fondu, il se solidifie en aiguilles. S'il n'a été qu'en partie fondu, il se solidifie en prismes. Dans ce dernier cas, il paraît cristalliser à une plus haute température que dans le premier. Mais ces phéno-

Digitized by Google

mènes sont moins tranchés qu'avec les chlorures précédents.

Il est décomposé par la distillation. Il se dégage de l'acide chlorhydrique, et il se forme du chlonaphtèse *b*, mêlé avec une très petite quantité de chlonaphtose *a*.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le décompose; il se forme du chlorure du potassium et du chlonaphtose *k*; le potassium le détruit, à une douce chaleur, avec dégagement de lumière et dépôt de charbon.

Modification a. — Ce composé, qui est huileux, s'obtient en traitant le chlonaphtèse *a* par le chlore. Pendant l'opération il ne se dégage que fort peu d'acide chlorhydrique. Soumis à la distillation, il laisse dégager de l'acide chlorhydrique, et il donne du chlonaphtose *a*, accompagné d'une très petite quantité de matière huileuse.

Mis en ébullition avec une dissolution alcoolique de potasse, il se change encore en chlonaphtose *a*.

Comme ce corps se forme avec le chlonaphtèse *a* et le chlore, et comme il se transforme, soit par la potasse, soit par la distillation, en chlonaphtose *a*, il en résulte que sa composition doit être semblable à celle du chlorure de chlonaphtèse *c*.

Modification x. — Ce composé est huileux; il s'obtient en traitant le chlonaphtèse *x* par le chlore. Ce gaz est absorbé sans dégagement sensible d'acide chlorhydrique. L'huile devient très épaisse, elle coule avec difficulté; cela tient à la présence d'une certaine quantité de chlorure de chlonaphtèse *c* cristallisé qui est retenu en dissolution.

On le sépare en agitant l'huile avec une petite quantité d'éther. Le chlorure cristallisé ne tarde pas à se déposer. L'huile séparée de celui-ci devient beaucoup plus fluide.

Soumise à la distillation, elle donne du chlonaphtose *e* et de l'acide chlorhydrique.

Traitée par une dissolution alcoolique de potasse, elle donne les mêmes produits.

Sa formation et sa décomposition prouvent qu'elle doit avoir la même composition que les deux chlorures de chlonaphtèse.

Digitized by

Bromure de chlonaphtèse. Formule : $Br_8 + C_{20} H_{12} Cl_4$.— En versant du brome sur du chlonaphtèse *c*, il se forme souvent plusieurs produits qu'il est très difficile de séparer les uns des autres. Avec un excès de brome, on obtient au moins cinq composés différents.

Le bromure de chlonaphtèse se prépare avec le brome et le chlonaphtèse en excès. Celui-ci se dissout d'abord, puis, au bout de quelques heures, il se dépose une poudre ou une croûte cristalline. Il ne se dégage pas d'acide bromhydrique. Pour purifier le nouveau produit, on le lave avec de l'éther.

Pour s'assurer qu'il est pur, on en fait dissoudre une portion dans l'éther bouillant. Elle doit donner des cristaux qui paraissent, au premier abord, être des prismes obliques à base oblique, mais qui sont des prismes obliques à base rhombe.

Ces cristaux sont très irréguliers ; on rencontre rarement les modifications symétriques.

Le bromure de chlonaphtèse est incolore, très peu soluble dans l'éther. Il fond au-delà de 100°, en se colorant peu à peu en rouge ; en même temps, il se dégage du brome. Si on le chauffe jusqu'à ce qu'il ne répande plus de vapeurs rouges, il se change en une matière incolore très fusible, cristallisable en aiguilles dans l'alcool, et qui n'est que du chlonaphtèse *c* régénéré.

Traité par une dissolution alcoolique et bouillante de potasse, le bromure de chlonaphtèse est difficilement décomposé. En versant de l'eau dans la dissolution alcoolique, il se forme un précipité que l'on purifie en le faisant cristalliser dans un mélange d'alcool et d'éther. Des aiguilles se déposent, tandis qu'il reste une huile en dissolution.

Ces aiguilles sont très solubles dans l'alcool et dans l'éther ; elles fondent à 55°, et elles se volatilisent sans décomposition.

Bromure de chlorabronaphtèse. Formule : $Br_8 + C_{20} H_{12} Br_2 Cl_2$. — On prépare ce composé en traitant le chlonaph-

Digitized by Google

tase par le brome. On se sert pour cette expérience de la première portion de la distillation du chlonaphtase.

La réaction est accompagnée d'une vive effervescence due au dégagement de l'acide bromhydrique. Si l'on a versé un excès de brome, il se forme, par le repos, des cristaux de chlorabronaphtèse. On les purifie en les faisant dissoudre dans une très grande quantité d'éther bouillant. Par le refroidissement, il se dépose de très petits prismes incolores d'un vif éclat.

Bromure de bronaphtèse. Formule : $Br_8 + C_{20} H_{12} Br_4$.— On peut préparer ce composé en versant du brome sur la naphtaline, ou bien sur le bronaphtèse. Quelquefois, au bout de quelques heures, il se dépose une poudre blanche cristalline que l'on purifie en la lavant avec de l'éther.

Ce composé est très peu soluble dans l'éther bouillant. Par l'évaporation spontanée, il s'en dépose sous la forme de tables rhomboïdales microscopiques.

Soumis à la distillation il se décompose. Il se dégage de l'acide bromhydrique accompagné d'une petite quantité de brome, et il se dépose dans le col de la cornue du bronaphtose *b*.

Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le décompose difficilement. Il se forme peu à peu du bromure de potassium.

Sous-bromure de bronaphtise. Formule : $Br_4 + C_{20} H_{10} Br_6$. — Ce composé se rencontre quelquefois avec le précédent. Pour les séparer, on fait bouillir le mélange avec de l'éther; le sous-bromure se dissout; et, par l'évaporation spontanée, il se dépose sous la forme d'une poudre floconneuse composée d'aiguilles microscopiques blanches.

Par la distillation il se décompose ; de l'acide bromhydrique, accompagné d'une petite quantité de brome, se dégage, et il distille une matière cristalline très peu soluble dans l'éther.

Bromure de bronaphtise. Formule : $Br_8 + C_{20} H_{10} Br_6$. — Il cristallise en prismes obliques à base oblique, très voisins

Digitized by Google

d'un prisme oblique à base rhombe, et qui en possèdent les modifications symétriques. Il est très peu soluble dans l'éther. Par la distillation, il se décompose en donnant du brome, et il se transforme en un autre produit qui n'a pas été examiné.

Sous-chlorure de bronaphtase. Formule : $Cl_4 + C_{20}H_{14}Br_2$. — En faisant passer du chlore dans du bronaphtase brut, celui-ci s'épaissit et laisse déposer une matière cristalline. On verse un peu d'éther sur le produit afin de le rendre plus fluide, et on l'abandonne au repos pendant vingt-quatre heures. On décante l'huile ; on lave la poudre cristalline avec de l'éther, et on la fait ensuite dissoudre dans une grande quantité de ce liquide bouillant. Par l'évaporation spontanée, il se dépose de petites tables rhomboïdales qui ressemblent à celles du chlorure de naphtaline. Si le bronaphtase renferme du bronaphtèse, il se trouve, avec les cristaux précédents, des prismes allongés de chlorure de bronaphtèse; on peut facilement les séparer mécaniquement. Le sous-chlorure est incolore; il cristallise en tables rhomboïdales qui dérivent d'un prisme oblique à base rhombe. Il fond vers 165°. Par le refroidissement il cristallise en tables rhomboïdales très nettes. Par la distillation, il dégage du brome et un hydracide.

Chlorure de bronaphtèse. Formule : $Cl_8 + C_{20}H_{12}Br_4$. — Il cristallise en longs prismes obliques à base rhombe. Chaque base est remplacée par deux facettes triangulaires. Ce composé est incolore, très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il entre en fusion vers 155°, et en se solidifiant il cristallise en prismes; par la distillation il se décompose. Il se dégage du brome, un hydracide, et il se forme un mélange de bromachlonaphtase *b* et de chlonaphtose *a*.

Une dissolution alcoolique de potasse bouillante le transforme en un produit qui est assez soluble dans l'éther et qui cristallise en aiguilles très fines.

Perchlorure de bronaphtèse. Formule : $Cl_{10} + C_{20}H_{12}Br_4$. — Ce perchlorure cristallise en prismes droits à base rhombe ou rectangulaire. Il est très peu soluble dans

Digitized by Google

l'éther, encore moins dans l'alcool; il entre en fusion vers 160°. Par le refroidissement il cristallise en petits prismes; cependant il peut descendre à une température beaucoup plus basse avant de se solidifier. Il forme alors une masse transparente comme la gomme. Si dans cet état on le chauffe peu à peu, il cristallise rapidement. Par la distillation il se décompose, laisse dégager du brome et un hydracide, et donne un corps chloré ou chlorobromé, très soluble dans l'éther, et mêlé avec une petite quantité d'une matière blanche opaque. Une dissolution alcoolique de potasse le décompose; le chlore le décompose vers son point de fusion; il lui enlève un équivalent d'hydrogène, sans substitution, et le transforme en chlorure de broméchlonaphtise. L'opération est très difficile à conduire, car si on chauffe un peu trop, on obtient des produits de décomposition par la chaleur.

Chlorure de broméchlonaphtise. Formule : $Cl_8 + C_{20} H_{10} Cl_2 Br_4$. — Ce composé cristallise en prismes obliques à base oblique, ressemblant à un prisme oblique à base rhombe dont il possède les modifications symétriques. Il est très peu soluble dans l'éther. Il entre en fusion vers 150°; par le refroidissement, il cristallise en tables rhomboïdales. Le chauffe-t-on un peu au-delà de son point de fusion, par le refroidissement il reste mou, transparent, et il ne se solidifie qu'en partie en formant une masse opaque sans apparence cristalline. Si on le chauffe alors très légèrement, il cristallise en tables rhombes. Soumis à la distillation, i se décompose; il se dégage du brome, un hydracide, et l'on obtient trois autres matières. Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le change en broméchlonaphtuse *b*.

Ce composé représente le chlorure de bronaphtèse moins 1 équivalent d'hydrogène, plus un équivalent de chlore; ou bien le perchlorure de bronaphtèse moins 1 équivalent d'hydrogène.

Voici en résumé les principaux composés qui résultent de l'action du chlore et du brome sur la naphtaline, et dont

Digitized by

nous venons d'emprunter la description aux mémoires de M. Laurent :

(*a*) Composés dans lesquels le chlore et le brome remplacent un nombre égal d'équivalents d'hydrogène.

$C_{20}\ H_{16}$. Naphtaline.
$C_{20}\ (H_{14}\ Cl_2)$. Chlonaphtase.
$C_{20}\ (H_{12}\ Cl_4)$. Chlonaphtèse.
$C_{20}\ (H_{10}\ Cl_6)$. Chlonaphtise.
$C_{20}\ (H_8\ Cl_8)$. Chlonaphtose.
$C_{20}\ (H_4\ Cl_{12})$. Chlonaphtalase.
$C_{20}\ Cl_{16}$. Chlonaphtalise.
$C_{20}\ (H_{14}\ Br_2)$. Bronaphtase.
$C_{20}\ (H_{12}\ Br_4)$. Bronaphtèse.
$C_{20}\ (H_{10}\ Br_6)$. Bronaphtise.
$C_{20}\ (H_8\ Br_8)$. Bronaphtose.
$C_{20}\ (H_{10}\ Br_2\ Cl_4)$. Chlorébronaphtise.
$C_{20}\ (H_8\ Br_4\ Cl_4)$ Chlorébronaphtose.
$C_{20}\ (H_8\ Br_2\ Cl_6)$. Chloribronaphtose.
$C_{20}\ (H_6\ Br_4\ Cl_6)$. Chloribronaphtuse.

(*b*) Composés dans lesquels il y a Cl_4 ou Br_4 en sus.

$Cl_4 + C_{20}\ H_{16}$. Sous-chlorure de naphtaline.
$Br_4 + C_{20}\ (H_{10}\ Br_6)$. Sous-bromure de bronaphtise.
$Cl_4 + C_{20}\ (H_{14}\ Br_2)$. Sous-chlorure de bronaphtase.

(*c*) Composés dans lesquels il y a Cl_8 ou Br_8 en sus.

$Cl_8 + C_{20}\ H_{16}$. Chlorure de naphtaline.
$Cl_8 + C_{20}\ (H_{14}\ Cl_2)$. Chlorure de chlonaphtase.
$Cl_8 + C_{20}\ (H_{12}\ Cl_4)$. Chlorure de chlonaphtèse.
$Br_8 + C_{20}\ (H_{12}\ Br_4)$. Bromure de bronaphtèse.
$Br_4 + C_{20}\ (H_{12}\ Cl_2\ Br_2)$. Bromure de chlorabronaphtèse.
$Br_8 + C_{20}\ (H_{12}\ Cl_4)$. Bromure de chlonaphtèse.
$Br_8 + C_{20}\ (H_{10}\ Br_6)$. Bromure de bronaphtise.
$Cl_8 + C_{20}\ (H_{12}\ Br_4)$. Chlorure de bronaphtèse.
$Cl_8 + C_{20}\ (H_{10}\ Br_4\ Cl_2)$. Chlorure de broméchlonaphtise.

Digitized by Google

Laurent a décrit encore plusieurs autres composés dans lesquels il entre des fractions d'équivalents de chlore ou de brome, et qui sont probablement des mélanges de plusieurs corps semblables aux précédents.

Produits de l'action de l'acide sulfurique concentré sur la naphtaline.

Lorsqu'on dissout la naphtaline dans l'acide sulfurique concentré à 90° jusqu'à saturation et qu'on abandonne à l'air la solution sirupeuse, elle attire l'humidité et se prend en une masse solide d'un violet sale; la même chose a lieu quand on ajoute à la solution une petite quantité d'eau. Abandonnée ensuite sur une brique sèche, sous une cloche, cette masse devient d'un blanc grisâtre et se dessèche; elle se compose de paillettes micacées ou talqueuses qui se dissolvent dans l'eau et l'alcool avec la plus grande facilité, et constitue un mélange de deux acides anhydres : *l'acide hyposulfonaphtalique* et *l'acide hyposulfonaphtique*. (Wœhler.)

Acide hyposulfonaphtalique hydraté. Formule : C_{20} H_{16} S_2 O_5? dans le sel de baryte. (Berzélius.) — Le liquide obtenu en décomposant le sel de plomb de cet acide par l'hydrogène sulfuré, donne, par l'évaporation dans le vide sur l'acide sulfurique, une substance incolore, dure, cristalline et cassante, qui renferme, selon Regnault, 3 atomes d'eau, fond à 100° et se prend par le refroidissement en une masse cristalline. A une température plus élevée, elle se décompose, en donnant un sublimé de naphtaline. Elle se dissout dans l'eau en toutes proportions, tombe en déliquescence à l'air humide, et possède une saveur à la fois aigre et amère. Sa solution, évaporée à chaud, jaunit et finit par devenir brune; la solution jaune, saturée par de l'oxide de plomb, donne un précipité jaune renfermant du plomb, ainsi qu'un autre blanc qui constitue l'hyposulfonaphtalate de plomb.

Hyposulfonaphtalates. — Tous les sels de l'acide hyposulfonaphtalique examinés jusqu'à ce jour sont solubles dans l'eau; beaucoup d'entre eux se dissolvent aussi dans l'alcool.

Ils possèdent une saveur amère et métallique, et brûlent avec flamme quand on les chauffe au contact de l'air. Fondus avec de l'hydrate de potasse, ils fournissent un mélange de sulfate et de sulfite de potasse.

Hyposulfonaphtalate de baryte. Formule : $C_{20} H_{16} S_2 O_5$, $Ba O$, $H_2 O$. (Berzélius.) — Cristallisé dans l'eau, ce sel constitue de petites écailles; obtenu dans l'alcool, il forme des lames brillantes, diaphanes et assez grandes, qui deviennent opaques au contact de l'air et perdent à 100° toute leur eau de cristallisation. 100 parties d'eau dissolvent à 15° 1,13 p. et à 100° 4,76 parties de ce sel (Regnault).

Hyposulfonaphtalate de plomb. Formule : $C_{20} H_{16} S_2 O_5$, PbO. (Berzélius.)—On dissout dans l'eau le mélange sec des deux acides obtenus, comme on vient de le dire, par l'action de l'acide sulfurique concentré sur la naphtaline, et l'on sature la dissolution par du carbonate de plomb. On obtient ainsi du sulfate de plomb insoluble, tandis que le liquide retient de l'hyposulfonaphtalate et de l'hyposulfonaphtate de plomb. On évapore à cristallisation et l'on sépare les deux sels par l'alcool. L'hyposulfonaphtalate de plomb est soluble dans l'alcool bouillant et y cristallise, tandis que l'autre n'en est dissous qu'en petite quantité. Le premier cristallise de l'alcool en écailles enchevêtrées ; par l'évaporation spontanée, on l'obtient en lamelles micacées, bien déterminées et clivables. Suivant Regnault, l'acide hyposulfonaphtalique donne aussi, avec l'oxide de plomb, deux sels basiques, dont l'un renferme deux fois et l'autre quatre fois autant d'oxide de plomb que le sel neutre.

Acide hyposulfonaphtique. Formule : $C_{11} H_9 O$, $S_2 O_5$. (Berzélius.) — Cet acide est contenu dans le sel de plomb insoluble dans l'alcool, qu'on obtient dans la préparation de l'hyposulfonaphtalate de plomb ; on l'en extrait en traitant ce sel par l'acide sulfurique ou par l'hydrogène sulfuré. Desséchée dans le vide sur de l'acide sulfurique, la solution aqueuse de l'acide hyposulfonaphtique se dessèche en une masse lamellaire, toujours colorée en brun, d'une saveur acide et amère; il devient humide à l'air et se colore da-

vantage au contact des rayons solaires. Sa solution aqueuse est jaune. Il se dissout aussi dans l'alcool.

Hyposulfonaphtates. — Les sels formés par l'acide hyposulfonaphtique ressemblent aux hyposulfonaphtalates; ils sont amers, se décomposent par la chaleur en émettant de la naphtaline et un peu de gaz sulfureux, se dissolvent aisément dans l'alcool, et sont peu solubles dans l'alcool. Il est difficile de les obtenir en cristaux réguliers; d'ordinaire ils se présentent à l'état amorphe.

En saturant par la baryte la dissolution de la naphtaline dans l'acide sulfurique concentré, Faraday obtint encore un autre sel qui se distinguait des précédents, en ce qu'il ne brûlait pas avec flamme par l'échauffement; ce sel reste mélangé avec le sulfate de baryte qui se sépare dans la préparation; il peut en être extrait par l'eau bouillante. Il laisse après la calcination de 41,93 (Faraday) à 42,4 (Berzélius) de sulfate de baryte, et n'a pas encore été examiné plus particulièrement.

Suivant Berzélius, l'eau-mère de la préparation des deux sels de plomb précédents donne en outre un troisième sel qui n'a pas non plus été étudié.

Produits de l'action de l'acide sulfurique anhydre sur la naphtaline.

Lorsqu'on dirige les vapeurs de l'acide sulfurique anhydre dans un vase contenant de la naphtaline en fusion, ce corps, en les absorbant, se convertit en un liquide sirupeux d'un beau rouge. En présence d'un excès de naphtaline, il se produit alors de la *sulfanaphtaline* et du *sulfonaphtalide;* en présence d'un excès d'acide sulfurique, on obtient de l'*acide hyposulfoglutinique*, ainsi que les deux acides précédents, en petite quantité. La sulfonaphtaline se produit aussi dans la réaction de l'acide sulfurique concentré.

Acide hyposulfoglutinique. —Si l'on mélange avec de l'eau la combinaison saturée de naphtaline et d'acide sulfurique anhydre, qu'on neutralise le liquide acide par du carbonate

de soude et qu'on évapore le produit, il s'en sépare de l'hyposulfoglutinate de soude sous la forme d'une masse poisseuse. On sépare par la cristallisation le sulfate et le carbonate de soude et l'on mélange l'eau-mère, ainsi que le sel poisseux dissous dans un peu d'eau, avec un excès d'acide hydrochlorique concentré, de manière à précipiter l'acide hyposulfoglutinique.

C'est un corps visqueux, semblable à la térébenthine, et de couleur brune. On le dessèche à 50° pour chasser tout l'acide hydrochlorique, on le dissout dans l'ammoniaque aqueuse et on y mélange une solution d'acétate de plomb bouillante et très étendue; il se produit ainsi un précipité plombique, d'un brun jaunâtre, renfermant un corps résinoïde; l'hyposulfoglutinate de plomb reste en dissolution. La dissolution incolore, filtrée et évaporée, donne ce sel à l'état de pureté; on en sépare l'acide à l'aide de l'hydrogène sulfuré.

L'acide hyposulfoglutinique constitue, à l'état sec, une masse dure, vitreuse et non cristalline, d'une teinte jaunâtre; sa saveur est acidule, un peu amère; il se dépose aisément dans l'eau et l'alcool, moins facilement dans l'éther. Sa solution aqueuse, moyennement concentrée, devient laiteuse par l'addition de l'acide hydrochlorique. L'acide hyposulfoglutinique s'y dépose alors peu à peu en gouttes gluantes, incolores et transparentes.

Les hyposulfoglutinates sont pour la plupart solubles et ne cristallisent pas; le sel de potasse donne par l'hydrate de potasse un mélange de sulfate et de sulfite.

Sulfonaphtaline et *sulfonaphtalide*. Lorsqu'on dissout dans l'eau le produit de l'action de l'acide sulfurique anhydre sur un excès de naphtaline, il reste à l'état insoluble un mélange de sulfate et de ces combinaisons, renfermant en outre de la naphtaline non attaquée. On peut en séparer celle-ci en maintenant le mélange en ébullition avec de l'eau jusqu'à disparition de toute odeur; la sulfonaphtaline et le sulfonaphtalide restent alors à l'état d'une masse onctueuse qui se concrète par le refroidissement. On les sépare

à l'aide de l'alcool aqueux, où la sulfonaphtaline est fort soluble, tandis que l'autre ne s'y dissout guère.

La sulfonaphtaline ($C_{20} H_{16} S O_2$, Berzélius) cristallise de sa solution alcoolique en mamelons fusibles à 70° c. et qui n'ont ni odeur ni saveur. Elle se concrète par le refroidissement en une masse transparente qui devient électrique par le frottement. Elle se décompose à une température élevée, en émettant de l'acide sulfureux. Elle n'est que fort peu soluble dans l'eau, et se dissout mieux dans l'alcool bouillant, qui la dépose, par le refroidissement, sous forme pulvérulente ou en gouttes limpides. L'eau régale la dissout peu à peu, sans en transformer le soufre en acide sulfurique. Elle n'est point attaquée par une lessive de potasse bouillante; on n'en peut convertir le soufre en acide sulfurique qu'en brûlant la matière à l'aide d'un mélange de nitre et de carbonate de potasse.

L'acide hyposulfonaphtalique renferme les éléments de la sulfonaphtaline et de l'acide sulfonaphtalique; toutefois on ne peut le produire avec la sulfonaphtaline.

Le sulfonaphtalide ($C_{24} H_{20} SO_2$, Berzélius) reste, dans la préparation du corps précédent, à l'état d'une poudre très peu soluble dans l'alcool. En la faisant bouillir avec de l'alcool absolu, on parvient à grand'peine à la dissoudre; la solution le dépose par le refroidissement en grains cristallins. Il est sans odeur ni saveur, ne fond pas à 100° et donne de l'acide sulfureux à la distillation sèche. Chauffé dans un léger courant d'air, il donne un sublimé cristallin et un autre non cristallin. Avec l'eau régale et la potasse, il se comporte comme la sulfonaphtaline; l'éther le dissout fort peu.

Ces deux produits, ainsi que les acides hyposulfoglutinique et hyposulfonaphtique, ont été découverts par Berzélius; l'acide hyposulfonaphtalique a été découvert par Faraday.

Produits de décomposition de la naphtaline par l'acide nitrique.

L'acide nitrique, en agissant sur la naphtaline, donne naissance à différents produits, dont la nature varie suivant la concentration de l'acide et suivant la durée de la réaction; plusieurs d'entre eux renferment le même carbone, mais moins d'hydrogène que la naphtaline; tous ces produits ont été découverts par LAURENT; nous en avons puisé l'histoire dans les Mémoires de ce savant chimiste.

Nitronaphtalase. Formule : $C_{20}H_{14}O_4N_2$. — L'acide nitrique froid, mis en contact avec la naphtaline, n'exerce aucune action sur elle, même au bout de plusieurs jours; mais si on fait bouillir l'acide, il se dégage des vapeurs rouges, et il se rassemble à la surface une couche huileuse qui, en quinze à vingt minutes, change complétement de nature; on obtient une nouvelle huile jaune qui se solidifie très lentement par le refroidissement, en formant une masse cristalline composée de grandes aiguilles jaunes. Elle consiste en deux produits très solubles dans l'alcool et l'éther. L'une est solide, c'est la nitronaphtalase; l'autre est liquide. On les exprime le plus fortement possible dans du papier joseph, entre les mâchoires d'un étau. La partie solide retient encore de l'huile; pour la purifier on la dissout dans de l'alcool bouillant dans une capsule. Par le refroidissement, il se dépose d'abord des gouttes d'huile qui se réunissent au fond du vase; on les décante avec une pipette, et on les met à part; elles renferment beaucoup de nitronaphtalase. L'alcool laisse ensuite déposer des cristaux, et on abandonne la dissolution pendant douze heures. Au bout de ce temps, on obtient encore de belles aiguilles, que l'on purifie encore par une ou deux cristallisations. L'huile décantée est réunie à la dissolution alcoolique, et en procédant de la même manière on en retire encore de la nitronaphtalase.

On peut préparer cette substance d'une autre manière à l'aide de l'acide hyponitrique. Au bec d'une cornue renfermant du nitrate de plomb, on adapte un tube large recourbé

Digitized by Google

en U. Dans le coude de celui-ci, on met une couche de naphtaline, et on chauffe la cornue; il se dégage de l'acide hyponitrique, qui réagit à froid très énergiquement sur la naphtaline. On obtient également deux produits, dont l'un est la nitronaphtalase, et l'autre une huile qui, exposée à l'air, répand au bout de quelque temps une odeur d'amandes amères. L'eau régale agit à froid lentement sur la naphtaline; il se forme une huile qui, distillée, laisse un résidu de charbon, et donne une nouvelle huile qui laisse déposer, par le refroidissement, un peu de nitronaphtalase.

Cette substance, préparée par l'un ou l'autre de ces procédés, se présente sous la forme de longs prismes à quatre faces, terminés par des pyramides très aiguës. Elle a une couleur jaune de soufre; elle est fusible à 43°. Lorsqu'elle se solidifie, le thermomètre remonte brusquement à 54°. Si on en fond quelques cristaux sur une feuille de clinquant, on obtient des gouttes qui restent longtemps liquides; mais si on les touche légèrement, elles se solidifient subitement. Elle est volatile sans décomposition; sa vapeur se dépose sur les corps froids en formant de petites aiguilles; mais si on opère sur de grandes quantités, et que l'on chauffe brusquement, elle se décompose tout-à-coup en produisant une lumière rouge sombre et en laissant un grand résidu de charbon. Chauffée sur une feuille de platine, elle s'enflamme et continue à brûler seule avec une flamme rouge fuligineuse. Elle est neutre, insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Le chlore la décompose à l'aide de la chaleur; on obtient une huile rouge-orangée, qui se solidifie par le refroidissement. Cette masse, purifiée par plusieurs cristallisations dans l'alcool, donne à l'analyse la même composition que la chlonaphtose, dont elle possède, du reste, toutes les propriétés.

Le potassium la décompose subitement à la température de 43°. Il y a production de lumière et dépôt de charbon. L'acide hydrochlorique n'agit pas sur elle; l'acide nitrique bouillant la décompose et la transforme en une nouvelle matière, qui est la nitronaphtalèse. L'acide sulfurique con-

centré la dissout sans l'altérer; l'eau la précipite de cette dissolution. Par l'ébullition, l'acide devient brun : alors l'eau n'en précipite plus rien. Si l'on sature l'acide avec la chaux, et que l'on évapore la dissolution filtrée, on obtient une matière saline soluble dans l'alcool. Une dissolution bouillante et très concentrée de potasse l'altère peu; cependant la liqueur devient brune, et si on y verse un acide, il se dépose quelques flocons bruns. (LAURENT.)

Nitronaphtalèse. Formule : $C_{20} H_{12} O_8 N_4$. — Si l'on fait bouillir pendant longtemps de la nitronaphtalase avec de l'acide nitrique, on obtient une nouvelle matière cristallisée, mais ce procédé est un peu long. Il vaut mieux faire bouillir l'acide avec la nitronaphtalase, qui forme une couche huileuse; on évapore rapidement dans un ballon; il arrive un moment, lorsque l'acide et l'huile sont à peu près à volumes égaux, où les deux couches se confondent; si l'on retire le ballon du feu, tout se prend en masse par le refroidissement. La matière solide est alors de la nitronaphtalèse; pour la purifier, on la lave avec de l'eau chaude, puis avec l'alcool chaud, dans lequel elle est presque insoluble. Obtenue par ce procédé, elle se présente sous la forme d'une poudre légère composée d'aiguilles microscopiques. Elle est neutre, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool bouillant, un peu plus dans l'éther. Elle fond à 185°. Chauffée plus fortement, elle se sublime en aiguilles sans se décomposer; mais si l'on en veut distiller plusieurs grammes à la fois, elle se décompose subitement en produisant un violent dégagement de gaz. L'intérieur de la cornue devient rouge, et il y reste un grand dépôt de charbon. Les acides nitrique et hydrochlorique paraissent sans action sur elle. L'acide sulfurique concentré la dissout à l'aide de la chaleur; il l'abandonne, par le refroidissement, sous forme de petites aiguilles. L'eau la précipite de cette dissolution. Elle n'est pas altérée par un mélange d'acides sulfurique et nitrique bouillants. On n'a pas examiné l'action du chlore, mais il la convertirait probablement en chlonaphtose. Fondue avec du soufre, elle dégage de l'acide sulfureux et de l'hydrogène sulfuré.

Digitized by Google

On obtient un résidu de charbon boursouflé. La potasse concentrée et bouillante ne l'altère que très peu; la dissolution devient brune, et il se dégage de l'ammoniaque. Chauffée avec de la chaux légèrement hydratée, il se dégage de la naphtaline, de l'ammoniaque et une huile brune. (LAURENT.)

Naphtalase. Formule : $C_{20}H_{14}O$. — Si l'on chauffe de la nitronaphtalase avec huit ou dix fois son poids de chaux légèrement humectée dans une petite cornue, de manière qu'elle soit pleine jusqu'au col, il se dégage une huile brune renfermant beaucoup de naphtaline, de l'ammoniaque, de la nitronaphtalase non décomposée, et il se condense dans le col de la cornue une huile épaisse qui se solidifie par le refroidissement. La chaux est noircie par un dépôt de charbon. Il faut chauffer le plus lentement possible, autrement la masse prend feu, et on n'obtient que très peu des produits indiqués. Pour extraire la matière solide qui s'est déposée dans le col de la cornue, on le coupe aussi près que possible de la panse; on le lave avec de l'éther, qui dissout les matières étrangères; on lave de même le récipient; il reste une petite quantité de poudre jaune, qu'on détache aussi bien qu'on le peut; on la lave encore avec de l'éther, et on la distille. Cette matière est la naphtalase. Elle est jaune, insoluble dans l'eau et l'alcool, à peine soluble dans l'éther. Elle n'est pas fusible à 250°; cependant, à cette température, elle commence à se sublimer. Si l'on chauffe davantage, elle fond, puis elle entre en ébullition; sa vapeur est jaune et se condense en paillettes, qui se déposent dans le col de la cornue en formant de longues aiguilles jaunes. L'acide sulfurique concentré exerce sur elle une action bien remarquable. La plus petite quantité possible de cette substance se dissout dans cet acide à froid, en lui communiquant une couleur bleue-violette très intense et de la plus grande beauté; l'eau la précipite de cette dissolution à l'état de pureté, et elle bleuit de nouveau par le contact de l'acide sulfurique concentré. (LAURENT.)

Nitronaphtaléise. Formule : $C_{20}H_{11}O_{10}N_5$. — Pour préparer ce composé, on porte à l'ébullition, dans une assez

grande cornue, une livre d'acide nitrique, puis on y fait tomber peu à peu de la naphtaline. On ajoute de celle-ci tant que l'acide en peut dissoudre, et après quelques minutes, on laisse refroidir la liqueur. Au bout de quelques heures, l'acide laisse déposer de belles aiguilles brillantes de nitronaphtalèse pure. On chauffe de nouveau la cornue; on maintient l'ébullition pendant plusieurs heures, ou plutôt jusqu'à ce qu'on voie se déposer au fond de la cornue une matière huileuse à chaud. Par le refroidissement on obtient une masse solide jaunâtre ayant l'aspect et la consistance de la cire; on décante l'acide, que l'on met à part, et on verse sur la masse jaunâtre d'abord un peu d'alcool, pour la laver, puis de l'éther, et on fait bouillir le tout pendant quelques instants. Une assez grande quantité de la matière jaune reste insoluble : c'est de la nitronaphtalèse. La dissolution éthérée et froide ayant été décantée, on la met dans un vase imparfaitement bouché, et on la laisse cristalliser presque entièrement; on rejette le reste de l'éther, qui retient une assez grande quantité de cristaux et une matière huileuse. Les cristaux séparés de la dissolution éthérée consistent presque entièrement en nitronaphtaléise, mêlée d'un peu de nitronaphtalèse. Celle-ci étant infiniment moins soluble dans l'éther que la nitronaphtaléise, on peut la séparer presque entièrement à l'aide de ce dissolvant par une seconde opération : seulement il ne faut pas faire bouillir l'éther. Pour achever la purification de la nitronaphtaléise, on doit la faire dissoudre dans l'alcool bouillant (elle y est assez peu soluble); par le refroidissement elle se dépose presque entièrement sous la forme d'aiguilles groupées comme des barbes de plumes.

Dans cet état, elle est légèrement jaune, insoluble dans l'eau, assez soluble dans l'éther, mais très peu dans l'alcool; elle est beaucoup plus fusible que la nitronaphtalase, car elle devient fluide dans l'alcool bouillant. Par le refroidissement elle se solidifie en une masse opaque composée de petites sphères radiées. Si on la chauffe dans un tube de verre, elle paraît distiller en partie sans altération;

Digitized by Google

mais au bout de quelques instants elle se décompose subitement en entrant en ignition; une dissolution alcoolique de potasse la colore en rouge et la décompose entièrement par l'ébullition. Elle est un peu soluble dans l'acide sulfurique concentré et chaud; l'eau la précipite de cette dissolution; l'acide nitrique peut la dissoudre sans l'altérer. Sa grande fusibilité et sa solubilité dans l'éther ne permettent pas de la considérer comme un mélange de nitronaphtalèse et de nitronaphtalise, qui fondent vers 200°, et qui sont très peu solubles dans l'éther. (LAURENT.)

Nitronaphtalise. $C_{20}H_{10}O_{12}N_6$. — En faisant bouillir pendant un ou deux jours de la naphtaline avec de l'acide nitrique, on obtient des cristaux presque incolores, qui sont un mélange de nitronaphtalèse, de nitronaphtaléise, de nitronaphtalise et d'un nouveau corps qui possède les mêmes propriétés que ces corps nitrogénés. La proportion dans laquelle ces corps se trouvent varie avec la quantité d'acide employé et la durée de l'ébullition. On sépare le premier à l'aide de l'éther (les deux autres sont peu solubles dans ce liquide), puis on fait bouillir le résidu avec de l'alcool en quantité suffisante pour en dissoudre la moitié par le refroidissement, et par une évaporation spontanée très lente on obtient des lamelles rhomboïdales très allongées, mêlées de quelques aiguilles très fines; on sépare une partie de ces dernières par l'agitation et la décantation. Par une seconde ébullition avec l'alcool, les lamelles rhomboïdales deviennent plus pures et assez grosses, pour qu'on puisse, à l'aide d'une pince et avec un peu de patience, les séparer entièrement des aiguilles avec lesquelles elles sont mêlées. Ces lamelles rhomboïdales sont la nitronaphtalise; elle est légèrement colorée en jaune, inodore, insoluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool et l'éther bouillant. Elle cristallise en tables rhomboïdales, qui sont des prismes à base rhombe. Ces rhombes s'ajoutent ordinairement les uns aux autres par les angles aigus, et donnent ainsi des espèces d'aiguilles ou de lamelles allongées et dentelées sur les bords; elle entre en fusion vers 210°; par le refroidissement elle se prend en

une masse fibro-lamellaire divergente. Chauffée au contact de l'air sur une feuille de verre, elle se volatilise sans décomposition ; mais si l'on essaie de la distiller dans un tube, elle s'enflamme en laissant un résidu de charbon et en répandant une fumée brune. Les acides nitrique et sulfurique peuvent la dissoudre à l'aide de la chaleur sans la décomposer, pourvu que l'on ne chauffe pas trop fortement. Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse caustique la colore d'abord en rose, et puis la décompose complétement. Si on essaie de la chauffer avec de la chaux, elle entre en ignition. (LAURENT, MARIGNAC.)

Nitronaphtale. — Formule : $C_{19} H_{10} O_{11} N_6$. — Pour préparer ce composé, on réunit tous les résidus de la préparation des corps précédents, et après les avoir introduits dans une cornue, on les fait bouillir pendant six jours avec une assez grande quantité d'acide nitrique. Au bout de ce temps, il se dépose, par un refroidissement lent, de belles aiguilles transparentes qu'on jette dans un entonnoir sans papier. On lave d'abord ces aiguilles avec de l'acide nitrique, puis avec de l'eau, et on les fait sécher. Si on lavait immédiatement les cristaux avec de l'eau, on précipiterait, avec le nitronaphtale, une petite quantité d'une substance résineuse. Il est même bon de laver les cristaux secs avec un peu d'éther, afin d'enlever des traces de cette matière résineuse. Le nitronaphtale récemment préparé paraît être incolore, transparent; mais après avoir été lavé avec de l'eau et séché, il devient un peu terne et prend une teinte jaunâtre très faible. De tous les composés nitrogénés de la naphtaline, c'est le moins soluble dans l'alcool et dans l'éther bouillants. Ceux-ci l'abandonnent, par le refroidissement, sous la forme de prismes très petits, appartenant au système oblique à base rectangulaire. Il entre en fusion vers 215°; si l'on en fond un décigramme sur une feuille de verre, il se solidifie par le refroidissement en restant transparent; mais si on le chauffe de nouveau, sans cependant le faire entrer en fusion, il cristallise subitement. On peut encore le faire cristalliser pendant qu'il est en fusion, en le

Digitized by Google

touchant légèrement avec une pointe. Chauffé en petite quantité sur une feuille de platine, il paraît se volatiliser sans altération; mais si l'on essaie de le distiller en vase clos, il se décompose subitement avec dégagement de lumière. Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le colore en rouge orangé, puis le décompose en se colorant en brun. L'acide sulfurique concentré et chaud le dissout assez facilement sans l'altérer; mais si l'on chauffe trop fortement, la dissolution devient brune, et il se dégage de l'acide sulfureux. En chauffant du nitronaphtale avec de l'hydrate de baryte, il s'enflamme en vase clos. (LAURENT.)

Action de la potasse sur les combinaisons nitrogénées de la naphtaline.

Quand on chauffe la nitronaphtalase avec de la chaux ou de la baryte hydratée, on peut régénérer de la naphtaline, et on observe en même temps la formation d'une petite quantité d'un corps cristallisé qui est la naphtalase. En faisant bouillir longtemps la nitronaphtalase avec une dissolution alcoolique de potasse, on ne parvient pas à l'attaquer, comme c'est le cas pour la nitrobenzide de MITSCHERLICH.

Acide nitronaphtalésique. — Formule : $C_{16}\ H_9\ O_4\ N_3$. — Lorsqu'on met la nitronaphtalèse en contact avec une dissolution alcoolique et froide de potasse, la liqueur se colore en rouge orangé, mais la décomposition ne fait aucun progrès. Si l'on porte le tout à l'ébullition, la liqueur devient rapidement brune; il se dégage un peu d'ammoniaque, et au bout d'un quart d'heure la décomposition est complète. On étend l'eau, et l'on filtre pour séparer une matière brune et un peu de nitronaphtalèse non attaqué. La dissolution aqueuse étant portée à l'ébullition, on la neutralise par l'acide nitrique; il se forme aussitôt un précipité brun-noir; on le jette sur un filtre, et on le lave longtemps à l'eau bouillante. Après l'avoir desséché, il faut le faire bouillir avec un peu d'éther, qui enlève une petite quantité de matière brune.

Cet acide sec est brun-noir, insipide, insoluble dans l'al-

Digitized by

cool et dans l'éther. Il forme, avec les alcalis, des sels bruns solubles et incristallisables. Chauffé sur une feuille de platine, il se décompose sans entrer en fusion, et il laisse un volumineux résidu de charbon difficilement combustible. Les sels chauffés en vase clos entrent en ignition ; celui de baryum produit un léger bruit. L'acide nitrique bouillant l'attaque assez facilement ; il se forme une matière moins brune, qui se dissout complétement dans un grand excès d'acide nitrique. En étendant d'eau, on obtient un précipité jaune floconneux, détonant, soluble dans l'alcool, et formant, avec la potasse et l'ammoniaque, des sels qui entrent en ignition lorsqu'on les chauffe en vase clos. L'eau-mère acide donne par l'évaporation un autre acide cristallisé. La solution filtrée, d'où cet acide est séparé, donne avec l'acétate de plomb un précipité brun-jaune, mais qui n'est pas proportionné à la quantité d'acide nitronaphtalésique. (Laurent.)

Acide nitronaphtaléisique. — $C_{12} H_8 O_6 N_3$. — La nitronaphtaléise, traitée par une dissolution alcoolique et bouillante de potasse, est assez promptement attaquée. La liqueur devient rouge-orangé, puis brune ; neutralisée par un acide, elle donne un précipité brun volumineux, qui est l'acide nitronaphtaléisique : il ressemble au précédent ; comme lui, il forme des sels bruns incristallisables qui s'enflamment quand on les chauffe en vase clos. Une analyse de ce corps n'a donné rien de satisfaisant. (Laurent.)

Acide nitronaphtalisique. En versant une dissolution alcoolique de potasse sur la nitronaphtalise, il se développe immédiatement une couleur rouge, mais qui passe rapidement au brun par l'ébullition en dégageant de l'ammoniaque. En neutralisant la liqueur par un acide, on obtient un précipité brun volumineux d'acide nitronaphtalisique. Ce composé ressemble aux deux précédents. Chauffé en vase clos, il entre en ignition ; ses sels sont bruns et incristallisables. Il renferme plus de carbone que la nitronaphtalise. (Laurent.)

Digitized by Google

Action de l'acide nitrique sur les chlorures de naphtaline.

Oxide de chloroxénaphtose. Formule : C_{20} H_8 Cl_4 O_4. — Le chorure de chlonaphtose cristallisé est assez lentement attaqué par l'acide nitrique bouillant. Il devient jaune et de plus en plus fusible. Si l'on arrête l'opération lorsque la matière jaune reste, par le refroidissement, sous la forme d'une huile très épaisse, on obtient A. une dissolution acide, B. une huile jaune épaisse. La dissolution acide évaporée laisse déposer, par le refroidissement, une matière cristalline qui est de l'acide phtalique. Dans l'huile B. il se forme un dépôt jaune pulvérulent. Pour hâter la séparation de celui-ci, on verse un peu d'éther sur l'huile jaune; au bout d'un jour ou de deux, on décante la solution éthérée, on jette le dépôt sur un filtre, on le lave avec de l'éther, puis on le fait dissoudre dans une grande quantité d'alcool bouillant. Par le refroidissement il se dépose des aiguilles d'oxide de chloroxénaphtose. Ce composé est jaune, insoluble dans l'eau, très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il se dépose de ces dissolvants sous la forme d'aiguilles coudées. Il distille sans altération. L'acide sulfurique concentré le dissout en le colorant en rouge-acajou. L'acide nitrique bouillant le transforme en acide phtalique. Une dissolution alcoolique de potasse le colore immédiatement en rouge cramoisi : alors tout se dissout dans l'eau en donnant du chlorure de potassium et de l'acide chloranaphtisique. (Laurent.)

Acide chloranaphtisique (chloronaphtalique). — Formule : C_{20} H_{10} Cl_2 O_6. — Après avoir fait bouillir le chorure de chlonaphtase avec de l'acide nitrique, on verse de l'éther sur la matière huileuse, il s'en sépare une substance jaune; on fait ensuite bouillir ce dépôt avec une dissolution alcoolique de potasse. L'acide le dissout, et l'oxide se transforme en acide, à moins que la dissolution alcoolique de potasse ne soit trop faible. On étend d'eau, puis on neutralise l'alcali par un acide, si la liqueur est chaude et peu étendue d'eau;

Digitized by Google

il se dépose peu à peu des cristaux d'acide chloranaphtisique. Ce composé est jaune, inodore, insoluble dans l'eau; l'alcool et l'éther bouillants le dissolvent difficilement. Il entre en fusion à 200° environ. Par le refroidissement, la partie fondue s'entoure d'un réseau d'aiguilles. Il forme des cristaux dont les extrémités offrent toujours des angles rentrants; dans l'alcool il cristallise en aiguilles très ténues, quelquefois en cristaux beaucoup plus épais et courts; il peut distiller sans altération. Cet acide pouvant s'obtenir avec l'oxide de chloroxénaphtose, l'équation suivante explique sa formation.

$$C_{20} H_8 Cl_4 O_4 + K O, H_2 O = C_{20} H_{10} Cl_2 O_6 + Cl_2 K.$$

Chloranaphtisates. — Ces sels sont de la plus grande beauté. Presque tous sont insolubles; ceux de potasse et d'ammoniaque sont très peu solubles : leurs couleurs sont éclatantes, elles passent du jaune à l'orangé, au rouge et au carmin.

Chloranaphtisate de potasse. — $C_{20} H_8 Cl_2 O_5, K O + aq$. — Ce sel s'obtient en saturant une dissolution bouillante peu étendue de potasse dans l'eau ou l'alcool, par l'acide. Il se dépose un sel rouge cramoisi cristallisé en aiguilles rayonnées. Séché à 100°, il possède la composition précédente. *Le sel d'ammoniaque* ressemble au précédent; *le sel de baryte* s'obtient par double décomposition. Il est cristallisé en aiguilles jaunes, soyeuses à reflets dorés. Séché à 100°, il renferme $C_{20} H_8 Cl_2 O_5, Ba O$. — *Le sel de calcium* cristallise en aiguilles orangées; on l'obtient par double décomposition, comme les sels suivants. *Sel de strontium*, aiguilles orangées. *Sel de mercure*, obtenu avec le bichlorure, forme un précipité rouge-brun. *Sel de cadmium :* c'est un précipité vermillon qui, au microscope, offre des aiguilles jaunes croisées. *Sel d'alumine*, orangé. *Sel de plomb*, rouge orangé. *Sel d'argent*, précipité gélatineux rouge de sang; à chaud il se forme un précipité cristallin carminé. *Sel de cobalt*, précipité carmin; sec il devient brun; il prend une

couleur vermillon sous le brunissoir. *Sel de cuivre :* il est rouge-carmin. (LAURENT.)

Oxide de chloroxénaphtalise. Formule : $C_{20}\,Cl_{12}\,O_4$. — Le chlonaphtalase $C_{20}\,H_4\,Cl_{12}$ est très difficilement attaqué par l'acide nitrique bouillant; il a fallu trois à quatre jours d'ébullition pour en décomposer une dizaine de grammes (LAURENT); il finit par se transformer en une matière résineuse jaune, fusible dans l'acide nitrique bouillant, et qui est un mélange de deux matières cristallines et d'une substance huileuse; il reste en dissolution de l'acide chlophtalisique.

On sépare l'huile du mélange en triturant celui-ci et en le faisant digérer dans l'éther, qui dissout l'huile. Les deux matières cristallines qui restent sont très difficiles à séparer.

On les fait bouillir avec de l'huile de pétrole, qui les dissout assez bien; mais aussitôt que la température s'abaisse de quelques degrés au-dessous du point d'ébullition, il se précipite de belles paillettes jaune d'or très éclatantes. Un peu plus tard, en examinant le dépôt à la loupe, on distingue sur les parois du récipient une matière cristalline sous la forme de grains orangés. Il faut donc ne pas attendre que l'huile de pétrole se refroidisse complétement, afin que cette dernière matière ne se dépose pas.

On reprend les paillettes jaunes par l'huile de pétrole bouillante; elles cristallisent de nouveau, tandis que la matière orangée reste en dissolution. On recommence le même traitement jusqu'à ce que l'on n'aperçoive plus à la loupe la matière orangée. On peut s'apercevoir que l'huile de pétrole bouillante altère peu à peu cette dernière en se colorant en brun, et que c'est à cette altération qu'il faut attribuer la purification des paillettes jaunes.

Celles-ci constituent le corps que LAURENT nomme oxide de chloroxénaphtalise.

Il est insoluble dans l'eau et l'alcool. L'éther bouillant en dissout une petite quantité qu'il abandonne, par le refroidissement, sous la forme de paillettes légères, douées d'un grand éclat.

L'acide nitrique bouillant le transforme probablement en acide chlophtalisique.

La potasse et l'ammoniaque lui enlèvent une partie de son chlore, et le changent en acide chloroxénaphtalésique.

Il entre en fusion à une température assez élevée, puis il se volatilise en grande partie sans altération.

Acide chloroxénaphtalésique. Formule : $C_{20} H_2 Cl_{10} O_6$. — Lorsqu'on traite le chloroxénaphtalise par la potasse, il se transforme immédiatement en une matière rouge-carminée très belle. L'ammoniaque agit de même, mais moins promptement. Si l'on verse un acide sur cette matière rouge, elle redevient immédiatement jaune ; mais ce n'est pas du chloroxénaphtalise qui se régénère, car la nouvelle matière jaune est très soluble dans l'éther : c'est un nouvel acide nommé chloroxénaphtalésique. On le purifie en le dissolvant dans l'éther et en abandonnant la dissolution à l'évaporation. Il se forme un dépôt cristallin que l'on dissout ensuite dans l'alcool, puis on y verse une dissolution de potasse ; aussitôt il se forme un précipité composé d'aiguilles carminées ; on les jette sur un filtre, on les lave, puis on les décompose par un acide qui s'empare de la potasse et laisse l'acide chloroxénaphtalésique. On peut enfin le redissoudre et le faire cristalliser, soit dans l'alcool, soit dans l'éther.

Cet acide forme, avec la potasse et l'ammoniaque, des sels rouges ou rouges carminés qui sont insolubles dans l'eau. Cependant il paraît que l'eau bouillante en dissout un peu. Pour les obtenir cristallisés, il faut neutraliser une dissolution de l'acide dans l'alcool bouillant ; les sels se précipitent à l'état cristallin.

L'oxide de chloroxénaphtalise, mis en présence de l'hydrate de potasse, change 1 équiv. de chlore contre 1 équiv. d'oxigène, et il abandonne ensuite 1 équiv. d'eau.

La potasse qui a servi à le préparer donne un précipité de chlorure avec le nitrate d'argent.

$$(C_{20} Cl_{12} O_4) + H_2 O + 2 K O = (C_{20} H_2 Cl_{10} O_6 + K O) + Cl_2 K.$$

Digitized by Google

La réaction est, comme on le voit, absolument semblable à celle qui a lieu lorsque l'oxide de chlorénaphtose se change en acide chloranaphtisique.

$$(C_{20} H_8 Cl_4 O_4) + H_2 O + 2 K O = (C_{20} H_{10} Cl_2 O_6 + K O) + Cl_2 K.$$

Acide phtalique ou naphtalique. Formule : $C_{16} H_{12} O_8$. — L'acide nitrique bouillant attaque assez lentement le chlorure de naphtaline. Ce chlorure se dissout en même temps qu'il se dégage des vapeurs nitreuses.

En évaporant la dissolution pour chasser la plus grande partie de l'acide nitrique, il se dépose une matière cristalline qui est l'acide phtalique impur. On le lave avec un peu d'eau froide, puis on le dissout dans ce liquide bouillant pour le faire cristalliser à plusieurs reprises.

Cet acide se présente sous la forme de lamelles réunies en groupes arrondis. Il est peu soluble dans l'eau froide, très soluble dans l'alcool et dans l'éther.

Soumis à la distillation, il se décompose en eau et en acide phtalique anhydre.

Dans l'eau-mère dont on a séparé l'acide phtalique, on trouve de l'acide oxalique. (Laurent.)

D'après Marignac, si l'on fait l'attaque du chlorure de naphtaline dans une cornue, il se condense dans le récipient un liquide volatil dont la composition peut se représenter par :

$$C_2 Cl_2 + N_2 O_4.$$

Phtalate acide d'ammoniaque. Formule : $C_{16} H_8 O_6 \left\{ \begin{matrix} N_2 H_8 O \\ H_2 O \end{matrix} \right.$ (Marignac). — Ce sel cristallise en tables rhomboïdales, hexagonales, ou en octaèdres à base rhombe. Il est très soluble dans l'eau et peu dans l'alcool. Distillé, il se décompose et donne de l'eau et de la phtalimide.

Phtalate de potasse. — Ce sel est très soluble, il cristallise en paillettes.

Digitized by Google

Phtalate de soude. — Il ressemble au sel précédent.

Phtalate de baryte. — Ce sel étant peu soluble, on peut le préparer en versant dans le chlorure de baryum une dissolution concentrée de phtalate d'ammonium. Il cristallise en paillettes.

Phtalate de zinc. — Par l'évaporation, il donne une poudre cristalline à peine soluble dans l'eau froide.

Phtalate de plomb. — Obtenu par double décomposition, à l'aide de dissolutions bouillantes d'acétate de plomb et de sel ammoniacal, il se présente sous la forme de paillettes blanches qui renferment : $C_{16} H_8 O_6$, 2 P*b* O.

Phtalate d'argent. — Précipité léger, cristallin, obtenu par double décomposition, et retenant avec beaucoup de force du nitrate d'argent. Il est peu soluble dans l'eau. Formule : $C_{16} H_8 O_6$, 2 A*g* O.

D'après Marignac, l'acide phtalique distillé avec de la chaux, donne du benzole (t. I, p. 259).

$$C_{16} H_{12} O_8 = C_{12} H_{12} + C_4 O_8.$$

Éther phtalique. — En faisant bouillir de l'alcool avec de l'acide phtalique et de l'acide hydrochlorique, on obtient pour résidu une matière huileuse qui est probablement l'éther phtalique. (Laurent.)

Acide phtalique anhydre. Formule : $C_{16} H_8 O_6$. — Pour obtenir ce composé, il suffit de distiller l'acide phtalique. Il se sublime de belles aiguilles élastiques dont la section est un rhombe de 52 et 128°.

Il est très soluble dans l'eau froide; en se dissolvant dans l'eau bouillante, il régénère peu à peu l'acide phtalique. Il est très soluble dans l'alcool et dans l'éther. Il fond à 105°, et il cristallise, par le refroidissement, en une masse fibreuse.

L'acide phtalique hydraté donne naissance à ce composé en perdant $H_4 O_2$. (Laurent.)

Phtalimide. Formule : $C_{16} H_{10} N_2 O_4$. — On la prépare en distillant le phtalate acide d'ammoniaque. Il se dégage de l'eau, et il se sublime une matière cristalline en lamelles très

légères, sans forme déterminable. Il ne reste pas de charbon dans la cornue.

La phtalimide est incolore, insipide, presque insoluble dans l'eau froide. L'eau bouillante la dissout un peu. Par le refroidissement, la matière cristallise en longues aiguilles.

Elle est assez soluble dans l'alcool et l'éther bouillants. Celui-ci l'abandonne par l'évaporation spontanée sous la forme de prismes à six pans, dérivant d'un rhombe dont les angles sont de 113°.

Elle se dissout dans l'acide sulfurique concentré; en étendant la dissolution avec de l'eau, il se dépose de l'acide phtalique hydraté.

Une dissolution bouillante et alcoolique de potasse la change en ammoniaque et en phtalate de potasse.

Le phtalate d'ammonium lui donne naissance en perdant 4 équivalents d'eau :

$$C_{16} H_8 O_6, H_4 O_2 + N_2 H_6 = C_{16} H_{10} N_2 O_4 + 4 H_2 O.$$

Une dissolution alcoolique de phtalimide ne précipite pas le nitrate d'argent; mais si on y ajoute de l'ammoniaque, il se forme un dépôt blanc pulvérulent.

Lorqu'on chauffe celui-ci, il entre en fusion, en se boursouflant; il se forme d'abord une masse noire qui, par une plus grande chaleur, prend une belle couleur de cantharides verte et dorée. Il se sublime en même temps de la phtalimide. (Laurent.)

Phtalamide. Formule : $C_{16} H_{12} N_2 O_5$. — Ce composé a été découvert par Marignac; il s'obtient en traitant l'acide phtalique anhydre par l'ammoniaque. En évaporant la dissolution, il se dépose des aiguilles flexibles qui se dissolvent dans l'eau, en lui communiquant une réaction acide.

Par la distillation, il se transforme en phtalimide en perdant 1 atome d'eau.

Avec le nitrate d'argent, il se forme un précipité qui renferme :

$$C_{16} H_{12} N_2 O_5, Ag O.$$

Digitized by Google

En répétant les expériences de MARIGNAC, LAURENT n'a pas obtenu les mêmes résultats.

Acide nitrophtalique. Formule : $C_{16} H_5 N_2 O_{10}, 2 H_2 O$. — Cet acide, obtenu par le procédé déjà indiqué, a besoin, pour être pur, de subir une ou deux cristallisations dans l'alcool. Si on laisse ce liquide s'évaporer spontanément, il laisse déposer de beaux cristaux légèrement jaunâtres; ce sont des tables rhomboïdales qui dérivent d'un prisme oblique. Mais ordinairement, par la troncature des angles aigus du rhombe, ces tables deviennent hexagonales. Ces cristaux paraissent, au premier aspect, appartenir au système prismatique droit à base rhombe, la mesure des angles paraît même le prouver; mais en y faisant attention, l'on voit que presque tous ces cristaux sont hémitropiques, et que l'hémitropie s'est faite dans un plan parallèle aux bases.

Cet acide est assez soluble dans l'eau bouillante, mais peu dans l'eau froide. L'alcool et l'éther le dissolvent facilement.

Lorsqu'on le chauffe, il entre d'abord en fusion, puis il se boursoufle considérablement en laissant dégager de l'eau. Une partie distille ensuite sans altération; mais bientôt après l'acide se colore en brun, et dégage d'abondantes vapeurs nitreuses; enfin il se décompose subitement en laissant un volumineux résidu de matière charbonneuse qui entre en ignition en vase clos, si on le chauffe assez fortement. (LAURENT, MARIGNAC.)

Acide nitrophtalique anhydre. Formule : $C_{16} H_6 N_2 O_{10}$. — En chauffant très lentement dans un tube de l'acide nitrophtalique, il se sublime de belles aiguilles blanches d'un pouce de longueur et semblables à celles de l'acide phtalique sublimé. Dans cette opération l'acide devient anhydre. Il perd également son eau lorsqu'on le tient en fusion pendant quelques instants.

Sa formule est celle de l'acide hydraté, moins 2 équivalents d'eau.

Nitrophtalate d'argent. Formule : $C_{16} H_6 N_2 O_{10}, 2 Ag O$. — On prépare ce sel en versant une dissolution neutre de

Digitized by Google

nitrophtalate d'ammoniaque dans du nitrate d'argent. Le précipité blanc que l'on obtient se décompose brusquement quand on le chauffe ; il y a en même temps production de lumière accompagnée d'une légère explosion qui projette une partie de l'argent.

Nitrophtalate d'ammoniaque. — Il est assez difficile d'obtenir le sel neutre ; en concentrant, même à la température ordinaire, une dissolution d'acide nitrophtalique dans l'ammoniaque, il se dépose principalement des lamelles brillantes d'un sel acide au milieu duquel on trouve quelquefois des cristaux plus épais et moins larges d'un sel neutre ; on peut les séparer à l'aide d'une pince.

Le sel neutre cristallise en prismes obliques à base rhombe dont les angles obtus sont ordinairement tronqués.

C'est un phtalate neutre anhydre :

$$C_{16} H_6 N_2 O_{10} + 2 (N_2 H_6, H_2 O).$$

Le nitrophtalate d'ammoniaque donne avec

Le chlorure de baryum, même très étendu et bouillant, un précipité blanc cristallin ;

Le chlorure de strontium, Le chlorure de calcium,	précipité blanc qui n'a plus lieu si la dissolution est assez étendue ;
Sulfate de magnésie, Alun, Sulfate de manganèse, Sulfate de cobalt, Sulfate de nickel, Sulfate de fer, Sulfate de cuivre,	pas de précipités ;
Protonitrate de mercure, Nitrate de plomb, Nitrate d'argent,	des précipités blancs.

Le chlorure de naphtaline (hydrochlorate de chloronaphtalèse) et la naphtaline donnent naissance à l'acide phtalique ; avec le premier composé l'on obtient en même temps

Digitized by

de l'acide oxalique, et avec la seconde il se forme de l'acide nitrophtalique et un troisième acide très soluble se prenant en une masse cristalline par la concentration. Abstraction faite de ce dernier, il est facile de se rendre compte de la formation des acides. La naphtaline ou son perchlorure se change d'abord en acide phtalique et oxalique. L'acide phtalique lui-même paraît se transformer en acide nitrophtalique en changeant un équivalent d'hydrogène contre un équivalent d'acide hypo-azotique. (LAURENT.)

Acide chlophtalisique. Formule : $C_{16} H_2 Cl_6 O_6$. — A l'article oxide de chloroxénaphtalise, on a vu qu'en traitant le chlonaphtalase par l'acide nitrique bouillant, on obtient une dissolution aqueuse.

Celle-ci, étant concentrée, se prend en une bouillie blanche, cristalline, qui est un mélange d'acide chlophtalisique et d'une huile dont il est difficile de le séparer.

On jette la bouillie sur un filtre, et on l'exprime à plusieurs reprises entre deux feuilles de papier.

On la fait ensuite redissoudre dans l'eau bouillante; l'acide s'en sépare, tantôt à l'état de bouillie qui emprisonne l'huile, tantôt à l'état de grains cristallins. Il faut donc recommencer la cristallisation ou la concentration jusqu'à ce que l'acide se dépose sous ce dernier état. Alors on peut faire égoutter la plus grande partie de l'huile. Celle-ci est très soluble dans l'ammoniaque. Comme l'acide ne laisse pas de résidu charbonneux par la distillation, et qu'il ne se dégage pas de corps gazeux, on peut distiller tout l'acide impur, et alors on parvient facilement à séparer l'huile du produit distillé; mais les propriétés de l'acide sont changées. Avant la distillation. l'acide est très soluble dans l'eau bouillante, dans l'alcool et dans l'éther. Après la distillation, il devient insoluble dans l'eau et très peu soluble dans l'alcool et dans l'éther. A l'aide de ce dernier dissolvant on peut en séparer l'huile.

L'acide distillé est incolore; il cristallise, par la fusion, en aiguilles.

Digitized by Google

Il se combine avec l'ammoniaque en formant un sel qui précipite le nitrate d'argent en blanc.

Son poids atomique n'a pu être déterminé faute de matière.

Sa formule, déduite par analogie, représente l'acide phtalique anhydre dont 6 équivalents d'hydrogène seraient changés contre 6 équivalents de chlore.

L'acide non distillé correspond probablement à l'acide phtalique hydraté.

L'origine et les transformations des produits de l'acide nitrique viennent à l'appui de leurs formules. (Laurent.)

Action de l'hydrogène sulfuré sur les combinaisons nitrogénées de la naphtaline.

Naphtalidame. — Formule : C_{20} H_{18} N_2 (Zinin). — Lorsqu'on prend une dissolution alcoolique de nitronaphtalase, et qu'on y fait passer de l'hydrogène sulfuré, en la chauffant légèrement, on remarque qu'il s'y dépose des cristaux de soufre, en même temps que le liquide, d'abord d'un jaune clair, rougit et finit par devenir verdâtre. Si, au bout de quelque temps, on décante la dissolution du précipité, et qu'on en chasse l'alcool par la distillation, il se sépare une huile d'un vert sale, qui se concrète, par le refroidissement, en une masse cristalline. Dans le liquide lui-même il se forme avec le temps de fines aiguilles du même corps, car celui-ci est un peu soluble, même dans l'alcool très faible. Ce composé, que Zinin propose d'appeler *naphtalidame*, s'obtient plus aisément et en moins de temps, en mettant 1 partie de nitronaphtalase dans 10 parties d'alcool concentré, saturant le liquide par de l'ammoniaque, et traitant ensuite par de l'hydrogène sulfuré. Lorsque tout le nitronaphtalase s'est dissous, et que la liqueur possède une couleur foncée, d'un vert jaunâtre sale, on l'abandonne pendant un jour; il se dépose alors un peu de soufre en aiguilles, l'odeur de l'hydrogène sulfuré disparaît presque complétement, et l'on remarque alors une forte odeur ammoniacale.

En chassant ensuite un peu d'alcool par la distillation, on voit se séparer une grande quantité de soufre, et l'on ne peut pas continuer la distillation, car les soubresauts projettent la masse hors de la cornue. Il faut donc laisser refroidir le liquide, le décanter du soufre et distiller de nouveau une partie de l'alcool, tant que le dépôt de soufre le permet; puis on laisse reposer de nouveau, on décante, et l'on répète cette opération jusqu'à ce qu'il ne se sépare plus de soufre. Enfin on continue de distiller jusqu'à ce que le liquide contenu dans la cornue se sépare en deux couches; la couche inférieure constitue la naphtalidame.

La naphtalidame est une base organique énergique; elle se combine avec tous les acides oxigénés et hydrogénés; dans les combinaisons, l'acide et la base peuvent être remplacés. Dans le liquide qu'on obtient en saturant la dissolution alcoolique de nitronaphtalase par l'ammoniaque et par l'hydrogène sulfuré, il se trouve de l'hydrosulfate de naphtalidame. On obtient la base à l'état pur par le procédé suivant : on ajoute de l'acide sulfurique à la solution dont on vient de parler; il se produit alors une vive effervescence d'hydrogène sulfuré, ainsi qu'un dépôt de sulfate d'ammoniaque et de soufre; si l'on ajoute encore plus d'acide sulfurique, tout le liquide se prendra en bouillie, formée par du sulfate de naphtalidame, assez peu soluble dans l'eau et dans l'alcool. On purifie le sel par deux ou trois cristallisations, le mieux dans l'alcool, puis on sursature la solution aqueuse par de l'ammoniaque. Il se produit ainsi momentanément un trouble qui disparait au bout de quelques minutes, et alors tout ce liquide se remplit d'aiguilles blanches, fines, soyeuses et aplaties, constituant la naphtalidame pure. Cette substance fond à 30° c., bout environ à 300° et distille sans altération; on peut donc, par la distillation, l'extraire du produit brut décrit précédemment. Elle distille aisément et passe sous la forme d'un liquide légèrement jaunâtre. Une goutte de ce liquide qu'on laisse tomber sur un verre de montre est souvent longtemps sans se concréter, mais elle se solidifie instantanément si on la touche ou qu'on la refroidisse à 0°;

Digitized by Google

elle constitue alors une masse cristalline d'un blanc jaunâtre.

Au contact de l'air atmosphérique, la naphtalidame se colore en violet, en absorbant probablement de l'oxigène; cette altération s'effectue bien plus rapidement lorsque cette substance est abandonnée à l'air à l'état liquide; c'est pour cela qu'après avoir distillé la naphtalidame, il faut immédiatement la refroidir à 0°, afin de la solidifier aussi vite que possible, puis la conserver dans des vases hermétiquement fermés.

La naphtalidame a une odeur propre, forte et désagréable; une saveur amère et piquante; elle est presque insoluble dans l'eau, mais très soluble dans l'alcool et l'éther. Si l'on ajoute de l'eau à une dissolution alcoolique peu concentrée de naphtalidame, le liquide devient laiteux, et la base se dépose à l'état d'aiguilles. Conservée longtemps dans des vases clos à 20 ou à 25°, elle se sublime, et l'on trouve le bouchon du flacon couvert de paillettes minces et allongées, flexibles et translucides. La naphtalidame n'exerce aucune action alcaline sur le tournesol; l'ammoniaque la sépare de tous les sels; chauffée sur une lame de platine, elle brûle avec une flamme jaune, très fuligineuse, en laissant un charbon volumineux. Elle se combine avec tous les acides en donnant des sels blancs, cristallisant ordinairement avec facilité. Les sels formés par les oxacides renferment 1 équivalent d'eau, que l'on n'en peut point séparer sans détruire le sel; les sels à hydracides sont exempts d'eau.

Avec le bichlorure de platine, la naphtalidame se combine en donnant un sel double, de même avec le bichlorure de mercure. Elle paraît se combiner avec l'iode.

Distillée, cristallisée de ses solutions, ou précipitée par l'ammoniaque de la dissolution de ses sels, la naphtalidame présente toujours la même composition.

Sulfate de naphtalidame. — Formule : $C_{20} H_{18} N_2 + S O_3, H_2 O$. — La naphtalidame se dissout dans l'acide sulfurique concentré (d'une densité de 1,86), légèrement échauffé, en un liquide limpide qui ne fournit pas de cris-

Digitized by

taux, même refroidi à 0°; mais si on la met en dissolution, à l'instant elle se remplit d'une si grande quantité de paillettes blanches, qu'elle se prend en masse. Le sulfate de naphtalidame obtenu par ce procédé, ou en dissolvant l'alcaloïde dans l'acide sulfurique, étendu et bouillant, et en refroidissant la solution, cristallise en paillettes d'un blanc argentin; il possède à un plus haut degré l'odeur et la saveur de l'alcaloïde, n'agit pas sur le tournesol, est peu soluble à froid dans l'eau et dans l'alcool. Il se dissout lentement dans l'alcool bouillant, mais en assez grande quantité, de sorte qu'une solution saturée se concrète par le refroidissement.

A l'état sec, ce sel ne s'altère pas à l'air; humide ou abandonné à l'air à l'état de dissolution, il rougit, comme le fait l'alcaloïde lui-même. La dissolution du sel colore la peau d'abord en rouge foncé, puis en brun. Chauffé dans une cornue, le sel fond et se décompose en dégageant du gaz sulfureux; il passe dans le récipient une partie de l'alcaloïde avec un peu d'eau, tandis que la cornue retient un volumineux charbon. A la température de l'eau bouillante, le sel se transforme en une poudre terne, légère et farineuse. (Zinin.)

La dissolution aqueuse du sel est précipitée par une solution de chlorure de baryum.

Phosphate de naphtalidame. — Une dissolution alcoolique de naphtalidame, même faible, se prend dans une dissolution d'acide phosphorique non calciné en une masse d'aiguilles très fines. Elles sont fort solubles dans l'eau et l'alcool bouillant; le sel cristallise sans altération de la solution alcoolique; celui qui cristallise de la solution aqueuse représente une masse de paillettes d'un blanc argentin. A l'air, ce phosphate rougit encore plus rapidement que le sulfate.

La solution alcoolique de l'acide phosphorique calciné occasionne dans la solution alcoolique de la naphtalidame la formation d'un précipité blanc pulvérulent, fort peu soluble dans l'eau et l'alcool.

Nitrate de naphtalidame. — La naphtalidame se dissou dans l'acide nitrique, exempt d'acide nitreux, faible e

Digitized by Google

bouillant, en un liquide incolore ou légèrement rougeâtre ; la solution refroidie dépose de petites paillettes brillantes de nitrate de naphtalidame. Dans l'acide nitrique concentré, surtout chargé d'acide nitreux, la naphtalidame se transforme en une poudre brune qui se dissout aisément dans l'alcool en un liquide rouge ou violacé. Après l'évaporation de la solution il reste en poudre d'un brun foncé ; quelquefois aussi il se forme des cristaux dorés, semblables à la murexide et qui restent mélangés avec la poudre brune après l'évaporation du liquide. La poudre brune est presque insoluble dans l'eau. L'acide nitrique colore en violet foncé tous les sels de naphtalidame, et finit par les transformer en cette poudre brune. (Zinin.)

Oxalate de naphtalidame. — Avec l'acide oxalique, la naphtalidame donne deux sels. L'un $C_{20} H_{18} N_2 + 2 C_2 O_3, 2 Aq$, cristallise en mamelons ternes et blancs, solubles dans l'alcool et l'eau; il se décompose par la distillation sèche en donnant une poudre jaune brunâtre. Cette poudre est insoluble dans l'eau; la dissolution alcoolique la dépose sans altération.

L'autre sel $C_{20} H_{18} N_2 + C_2 O_3 + 2 Aq.$, cristallise en paillettes minces et étroites, d'un éclat argentin, et groupées en étoiles. (Zinin.)

Hydrochlorate de naphtalidame. Formule : $C_{20} H_{18} N_2, H_2 Cl_2$. — L'hydrochlorate de naphtalidame est assez soluble dans l'eau, plus soluble encore dans l'alcool et l'éther; il cristallise d'une solution aqueuse en aiguilles fines de l'aspect de l'amiante. Ce sel se sublime aisément et s'obtient pur de la manière suivante : on ajoute un excès d'acide hydrochlorique concentré à une solution concentrée de naphtalidame dans l'alcool ; le mélange se prend alors en une masse blanche; on exprime celle-ci entre du papier joseph, et on la prive soigneusement de toute humidité et de tout acide hydrochlorique, en la plaçant dans le vide sur de l'acide sulfurique et de la chaux. Ensuite on sublime le sel sec ainsi obtenu dans un verre à pied ordinaire placé dans un bain d'huile. La sublimation s'effectue aisément à environ 200° ;

Digitized by Google

il ne s'y décompose qu'une portion insignifiante du sel. Le sel sublimé représente une masse légère et lanugineuse, blanche, composée de fines aiguilles. Dans cet état il ne s'altère point à l'air; mais, humide ou en dissolution, il rougit encore plus promptement que le sulfate.

L'hydrochlorate de naphtalidame cristallise de l'alcool en petites écailles brillantes, semblables au sulfate.

Une solution alcoolique de sublimé corrosif donne, avec une dissolution alcoolique de naptalidame ou d'un de ses sels, un précipité caillebotteux et jaunâtre, peu soluble dans l'alcool froid; dans l'alcool bouillant, ce précipité se dissout complétement et s'en précipite par le refroidissement à l'état cristallin.

L'hydrochlorate de naphtalidame se combine également avec le bichlorure de platine. Lorsqu'on verse dans une solution spiritueuse d'hydrochlorate de naphtalidame une solution de bichlorure de platine, le liquide se colore d'abord en vert, puis il s'y dépose une poudre cristalline d'un jaune verdâtre ou brunâtre; elle est peu soluble dans l'eau, encore moins soluble dans l'alcool et l'éther; elle cristallise sans altération par le refroidissement d'une solution bouillante.

Quant au chlore, la naphtalidame se comporte avec lui comme les autres bases organiques. A la température ordinaire elle n'est pas altérée par le chlore sec; mais si on la chauffe jusqu'à fusion, il s'effectue une réaction énergique; une partie de la naphtalidame se convertit alors en une matière résineuse brun-jaunâtre; l'acide hydrochlorique produit en même temps se combine avec la portion de naphtalidame non décomposée pour donner de l'hydrochlorate qui se sublime aux parties supérieures du vase.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution aqueuse de l'hydrochlorate de naphtalidame, elle se colore en violet en séparant une résine brune. Par l'évaporation spontanée du liquide acide, il y en cristallise une combinaison jaune doré en longues aiguilles transparentes. On n'a pas re-

Digitized by Google

marqué la formation du sel ammoniac dans l'action du chlore sur la naphtalidame.

Les autres combinaisons nitrogénées de la naphtaline donnent également des alcaloïdes particuliers par l'action de l'hydrogène sulfuré : ainsi, par exemple, le nitronaphtalèse donne un alcaloïde cristallisant en fines aiguilles, et qui se combine avec l'acide hydrochlorique en un sel blanc, cristallisé en écailles. (Zinin).

Sur la constitution de la naphtaline et de quelques unes de ses combinaisons.

Les réactions de la naphtaline avec le chlore et celles de ses chlorures avec l'acide nitrique s'expliquent d'une manière très simple, si l'on envisage la naphtaline comme une combinaison de deux carbures d'hydrogène :

$$\text{Naphtaline } C_{20} H_{16} = \left\{ \begin{array}{l} C_{16} H_8 \\ C_4 H_8 \end{array} \right.$$

Sous l'influence du chlore, à froid, le carbure d'hydrogène $C_4 H_8$ se combine avec cet agent. D'après cela, on aurait pour les chlorures naphtaliques :

$$\left\{ \begin{array}{l} C_{16} H_8 \\ C_4 H_6 Cl_2 + Cl_2 H_2 \end{array} \right.$$
$$\left\{ \begin{array}{l} C_{16} H_8 \\ C_4 H_4 Cl_4 + Cl_4 H_4 \end{array} \right.$$
$$\left\{ \begin{array}{l} C_{16} H_8 \\ C_4 Cl_8 + Cl_4 H_4 \end{array} \right.$$
$$\left\{ \begin{array}{l} C_{16} H_8 \\ C_4 Cl_8. \end{array} \right.$$

Comme l'acide nitrique, en agissant sur ces composés, détermine la formation d'une part de l'acide oxalique et, d'autre part, de l'acide phtalique; comme le même acide produit avec le chlorure de chlonaphtèse un corps volatil carboné et chloré, ainsi que de l'acide phtalique, il paraît

Digitized by Google

que les éléments que l'analyse constate dans la naphtaline appartiennent à deux combinaisons particulières, dont l'une peut échanger son hydrogène pour du chlore et perdre son carbone en totalité ou en partie, tandis que l'autre carbure d'hydrogène s'y maintient intégralement, et peut être considéré en quelque sorte comme un radical. Ce dernier, en s'unissant à 6 atomes d'oxigène, produirait l'acide phtalique (C_{16} H_8 + 6 O), et celui-ci, en échangeant 1 équivalent d'hydrogène contre 1 équivalent d'acide hyponitrique, donnerait l'acide nitrophtalique $\left.\begin{matrix} C_{16} H_6 \\ N_2 O_4 \end{matrix}\right\} + O_6$. (MARIGNAC.)

Cette manière de représenter les combinaisons naphtaliques présente beaucoup de vraisemblance ; appliquée aux huiles essentielles exemptes d'oxigène, elle promet de jeter quelques lumières sur les réactions si diverses qu'elles présentent malgré l'identité de leur composition.

Manière d'être de la naphtaline avec les corps gras.

Quand on abandonne pendant quelques semaines au contact de l'air un mélange de parties égales de naphtaline et d'axonge, il noircit en absorbant de l'oxigène et en développant de l'acide carbonique. La masse étant traitée par l'éther, il reste une combinaison insoluble qui renferme du carbone et de l'hydrogène dans le rapport de 4 : 3 ; celle-ci s'obtient cristallisée dans l'alcool, sous la forme d'épaisses lamelles grisâtres, d'un éclat soyeux, douces au toucher, et se ramollissant entre les doigts.

Si l'on emploie plus d'axonge, le même corps se produit, mais sa formation est accompagnée de celle d'un acide particulier auquel ROSSIGNON donne le nom d'*acide naphtoléique*, et qui, suivant lui, serait semi-fluide, jaune, transparent et d'une odeur empyreumatique.

PARANAPHTALINE.

Ce corps, qui porte aussi le nom d'*anthracène* (LAURENT), a

Digitized by Google

été découvert par Dumas et Laurent dans les produits de la distillation de la houille.

Sa formule, représentée d'après la densité de sa vapeur, est égale à $C_{30} H_{24}$. (Dumas, Laurent.)

Quand on rectifie les produits de la distillation du goudron de houille, il passe à 190° une grande quantité de paranaphtaline qui se dépose par le refroidissement en grains cristallins (et non en lamelles); on l'exprime entre du papier et on la purifie par de nouvelles distillations. Si elle renferme de la naphtaline, celle-ci passe la première.

La paranaphtaline est blanche, cristalline, moins brillante que la naphtaline; elle fond à 180°, distille à 200°, et se sublime à une température plus basse en feuillets cristallins dont il n'est guère possible de déterminer la forme.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther; elle cristallise dans ces derniers véhicules en flocons. Elle se dissout le mieux dans l'essence de térébenthine et s'y dépose en cristaux grenus.

La densité de sa vapeur est égale à 6,7525. (Calcul; expérience 6,741, Dumas et Laurent.)

La paranaphtaline se dissout dans l'acide sulfurique concentré avec une couleur verte sale.

Produits de décomposition de la paranaphtaline par l'acide nitrique. — En traitant la paranaphtaline par l'acide nitrique, Laurent a obtenu les différents produits que voici :

Anthracène.	$C_{30} H_{24}$ (paranaphtaline).
Nitrite d'anthracénase. . .	$C_{30} H_{22} O + N_2 O_3$ (inconnu).
Binitrite d'anthracénèse. .	$C_{30} H_{20} O_2 + 2 N_2 O_3$.
Trinitrite d'anthracénuse.	$C_{30} H_{18} O_3 + 3 N_2 O_3 + 3 H_2 O$.
Nitrite d'anthracénise. . .	$C_{30} H_{16} O_4 + N_2 O_3$.
Nitrite d'anthracénose. . .	$C_{30} H_{16} O_4 + N_2 O_3 + H_2 O$.
Anthracénuse.	$C_{30} H_{14} O_3$.
Chloranthracénuse. . . .	$C_{30} H_{20} Cl_4$.

Produits de la distillation des schistes bitumineux.

Quand on soumet à la distillation sèche les schistes bitu-

Digitized by Google

mineux (*ampélite* de Brongniart), on obtient, outre des gaz inflammables, une huile empyreumatique d'une consistance épaisse. Celle-ci étant soumise à la rectification à une température croissante, on peut en séparer une série d'huiles volatiles dont le point d'ébullition varie de 80° à 300°. L'huile, qui passe entre 80° et 85°, devient incolore si on la traite par l'acide sulfurique et qu'on la rectifie sur de l'hydrate de potasse; elle possède alors une densité de 0,714 et ressemble beaucoup au naphte, sous le rapport de la composition et des propriétés; elle renferme en 100 parties : 86 carbone et 14 hydrogène. (Laurent.)

Après avoir été mélangée avec de l'acide sulfurique et de l'hydrate de potasse, l'huile qui distille à 169° possède toutes les propriétés de l'eupione; elle a donné en centimètres : 85,6 carbone et 14,5 hydrogène. (Laurent a obtenu dans une analyse d'eupione 85,3 carbone et 15 hydrogène.)

Acide ampélique. — Si l'on traite par l'acide nitrique, dans une cornue, les produits de la rectification du goudron de schiste qui passent à 150°, il distille beaucoup d'huiles volatiles, et le résidu dans la cornue donne, par l'évaporation et le refroidissement, des flocons blancs qui, lavés à l'eau froide, lavés et purifiés par la distillation, représentent l'*acide ampélique*.

Cet acide est sans couleur ni odeur; il est presque insoluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante, très soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. Il se dissout dans l'acide sulfurique concentré et en est précipité par l'eau. Il se combine avec les alcalis en formant des sels fort solubles. (Laurent.)

L'huile volatile du goudron de houille, bouillant entre 150° et 160°, a donné à Laurent, par un semblable traitement, un liquide acide qui, neutralisé par l'ammoniaque et évaporé à siccité, cède à l'alcool un sel ammoniacal, d'où l'acide nitrique précipite de l'acide ampélique, ou du moins un acide semblable à celui-ci quant aux propriétés. L'analyse du produit a donné :

Digitized by Google

Carbone	60,0
Hydrogène	4,4
Oxigène	55,6
	100,0

Ces nombres correspondent à la formule : $C_{14} H_{12} O_6$. 0,100 d'ampélate d'argent ont laissé 0,0446 argent, ce qui donne pour l'acide anhydre un poids atomique de 1572 ; le calcul exigerait 1613. (Laurent.)

Ampéline. — Ce composé est assez remarquable, et il se distingue de tous les autres corps par ses propriétés qui le rapprochent des huiles, et par sa solubilité dans l'eau.

Voici comment Laurent l'obtient : on prend l'huile de schiste dont le point d'ébullition est compris entre 200 et 280°, et on l'agite à plusieurs reprises avec de l'acide sulfurique concentré; puis on la mêle avec un quinzième ou un vingtième de son volume de potasse caustique en dissolution dans l'eau ; on laisse le tout en repos pendant un jour; au bout de ce temps on trouve dans le flacon deux couches, dont l'inférieure, aqueuse, est plus volumineuse que la dissolution de potasse employée. On décante la couche inférieure et on l'agite avec de l'acide sulfurique faible qui en sépare une huile, laquelle vient à la surface ; on enlève celle-ci avec une pipette, on l'introduit dans un ballon, et on la fait légèrement chauffer avec dix ou vingt fois son volume d'eau ; l'ampéline se dissout, et il se sépare une petite quantité d'huile qu'on rejette; on met ensuite dans la dissolution aqueuse quelques gouttes d'acide sulfurique, et l'ampéline se sépare en venant à la surface. Elle possède une légère teinte brun-jaunâtre ; bien pure, elle serait probablement incolore. Elle ressemble à une huile grasse assez fluide; elle est soluble dans l'alcool; l'éther la dissout en toutes proportions ; soumise à 20° au-dessous de zéro, elle ne se solidifie pas.

L'ampéline se dissout en toutes proportions dans l'eau si on la mêle avec quarante ou cinquante fois son volume d'eau;

Digitized by

la dissolution se comporte d'une manière assez singulière avec les réactifs suivants :

Quelques gouttes d'acide sulfurique, même très étendu, en séparent l'ampéline. L'acide nitrique agit de même.

La potasse et l'ammoniaque troublent légèrement la dissolution dans le premier instant ; mais par l'agitation et la chaleur la liqueur s'éclaircit.

Le carbonate d'ammoniaque trouble la dissolution.

Les carbonates de potasse et de soude agissent comme le précédent ; mais par la chaleur la liqueur devient limpide.

L'hydrochlorate d'ammoniaque, le chlorure de sodium, le phosphate de soude, en séparent l'ampéline.

Si dans une dissolution d'ampéline dans la potasse, ou son carbonate, on verse de l'hydrochlorate d'ammoniaque ou de soude, l'ampéline s'en sépare aussitôt et ne se dissout pas par la chaleur.

L'acide nitrique l'attaque vivement à l'aide de l'ébullition, et la transforme en une matière visqueuse insoluble ; la dissolution nitrique renferme de l'acide oxalique.

Soumise à la distillation, l'ampéline se décompose ; on obtient, dans le récipient de l'eau et une huile limpide et légère ; dans la cornue il reste une assez grande quantité de charbon.

L'ampéline s'éloigne de tous les corps connus ; celui dont elle se rapproche le plus par son origine et ses propriétés, c'est la créosote. (LAURENT.)

CIRES ET RÉSINES FOSSILES.

Rétinite ou *rétinasphalte*. — C'est une résine fossile qu'on rencontre quelquefois dans les lignites. Elle est tantôt jaune-grisâtre, tantôt brune ou rouge ; elle a peu d'éclat, présente une cassure résinoïde, et possède une densité de 1,07 à 1,35 ; elle fond aisément et est inflammable ; elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse, en laissant un peu de cendres. De 100 p. de cette résine, 91 sont dissoutes par l'alcool avec une teinte brun-rouge. L'éther pur, l'essence de térében-

Digitized by Google

thine et le pétrole n'en dissolvent que de petites quantités.

Elle se combine avec les alcalis; la combinaison est très soluble dans l'eau, mais insoluble dans l'alcool. Le résidu insoluble est également peu soluble dans l'éther, mais il se dissout dans les alcalis; il fond difficilement et se décompose.

A la distillation sèche, le rétinite développe de l'acide carbonique et de l'hydrogène carboné, en même temps qu'il passe une huile épaisse, ainsi qu'un peu d'acide acétique, mais point d'ammoniaque ni d'acide succinique.

De semblables résines fossiles ont été trouvées à Bovey en Angleterre; elles ont été examinées par Johnston et Hatchet; 55 p. c. en étaient solubles dans l'alcool. On en a rencontré aussi au cap Sable, dans l'Amérique septentrionale; Troost y a constaté la présence d'une matière dont 35 ½ p. c. se dissolvaient dans l'alcool.

Thomson a décrit une résine provenant de Highgate-Hill, en Angleterre, et qui ressemblait aux précédentes par ses caractères extérieurs; mais elle cédait à peine quelque chose de soluble à l'alcool, elle était plus dure que la colophane et possédait une densité de 1,046. Elle était blanche et opaque; l'acide sulfurique et l'acide nitrique la décomposaient; les alcalis ne la dissolvaient pas.

Acide rétinique. — Formule : $C_{21} H_{28} O_3$ (Johnston). — On l'obtient en traitant par l'alcool le rétinasphalte des lignites de Bovey et évaporant le liquide filtré. Il est d'un brun clair et très soluble dans l'éther; il fond à 137°, se décompose à une température plus élevée, et donne des combinaisons avec l'oxide de plomb et l'oxide d'argent.

Hatchétine. — Elle se rencontre dans les tourbières et les lignites près de Merthyr-Tydwill (Angleterre) et au Loch-Fyne (Ecosse); elle a été examinée par Conybeare. Elle est sans saveur ni odeur, insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, l'éther, les huiles grasses et les huiles volatiles. Les alcalis n'y agissent pas. La hatchétine d'Angleterre est diaphane, d'un jaune clair verdâtre, fond à 76°, et laisse un peu de charbon quand on la distille; celle d'Écosse est in-

Digitized by Google

colore, plus légère que l'eau, remplie de bulles d'air, et possède une densité de 0,608 qui s'élève, après la fusion, à 0,983; elle fond à 47°, et commence à distiller à 145°.

Johnston a examiné un échantillon de hatchétine du Glasmorganshire; il fondait à 64°, et possédait une densité de 0,916; il se dissolvait le mieux dans l'éther bouillant; la solution se coagulait par le refroidissement en une masse cristalline. Par le repos prolongé à l'air, il noircissait. L'acide nitrique n'y agissait pas; l'acide sulfurique le décomposait par l'échauffement en le charbonnant. L'analyse y constata 85,91 carbone et 14,62 hydrogène.

Scheérérite. — Il a été découvert par Koenlein dans les lignites de Utznach près du lac de Zurich; il se rencontre dans les branches de pinastre, qui y sont presque entièrement conservées. On le dissout dans l'alcool bouillant, où il cristallise par l'évaporation et le refroidissement. Il est incolore, diaphane, d'un éclat nacré, plus pesant que l'eau, sans odeur ni saveur, gras au toucher, et fusible à 45°. Chauffé à 200°, il développe un liquide incolore qui se divise en un corps solide et en une substance liquide, le *pyro-scheérérite*, qui présente la même composition que le scheérérite.

Ce dernier brûle avec une flamme claire et fuligineuse; il est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool et l'éther, et se laisse fondre avec les huiles grasses et les huiles essentielles.

Le chlore s'y unit en produisant une substance grenue, d'une odeur aromatique; le produit ne réagit pas acide, ne fond pas et ne se décompose que fort peu par la volatilisation.

L'acide nitrique n'attaque que fort peu le scheérérite. L'acide sulfurique, chauffé avec ce minéral, brunit et donne un sel soluble par la neutralisation du produit avec la baryte.

Le scheérérite se compose, suivant Kraus, de 92,45 carbone et 7,42 hydrogène.

Middletonite. — Il se rencontre dans la houille de Leeds

Digitized by Google

et de Newcastle en petites masses arrondies, très friables, diaphanes et d'un brun rougeâtre. Il noircit à l'air; sa densité est de 1,6. On peut le chauffer à 220° sans qu'il se fonde ni se décompose. L'acide nitrique et l'acide sulfurique l'altèrent.

Suivant Johnston, il renferme : carbone 86,4, hydrogène 8,0, et oxigène (?) 5,6.

Idrialine. — Cette substance a été extraite pour la première fois par Dumas, de la mine de mercure d'Idria; plus tard elle a été aussi examinée par Schroetter.

La mine d'Idria est un mélange de cinabre, souillé de de quelques substances minérales et d'idrialine dont la proportion s'élève à 21 p. c. (Schroetter.)

On obtient cette substance en épuisant la mine par de l'essence de térébenthine bouillante, ou bien en la distillant dans un courant d'acide carbonique; mais, dans ce dernier cas, il s'en décompose toujours beaucoup, et le produit renferme ordinairement du mercure. L'idrialine se dépose dans l'essence de térébenthine en cristaux incolores; elle est insoluble dans l'eau, à peine soluble dans l'alcool et l'éther, et se sublime, en partie, sans altération en paillettes fines et lanugineuses; toutefois une bonne portion s'en altère, même quand on opère dans le vide.

Elle donne avec le chlore une combinaison solide. Avec l'acide sulfurique, elle devient d'un bleu intense, en produisant une combinaison copulée, qui donne avec la potasse un sel cristallisant en paillettes argentines.

Suivant les analyses de Dumas et de Schroetter, l'idrialine renferme 94,0 carbone et 5,1 hydrogène; ces nombres correspondent à la formule $C_3 H_2$, ou peut-être $C_{21} H_{14}$.

D'après Laurent, l'idrialine produit, avec l'acide nitrique, un composé renfermant $C_{15} H_8 O + N_2 O_4$.

Le *succistérène* obtenu par Pelletier et Walter dans la distillation sèche du succin, présente la même composition que l'idrialine; il produit aussi avec l'acide sulfurique une combinaison bleue, ce qui permet de croire qu'il est identique avec ce dernier.

Digitized by Google

Ozokérite, cire fossile. — Il se rencontre en Moldavie, près de Slamick, sous un banc de schiste bitumineux, et forme des masses qui pèsent souvent 80 ou 100 livres. Il a été analysé par MAGNUS, SCHROETTER et MALAGUTI ; un échantillon provenant de Newcastle-upon-Tyne a donné à JOHNSTON les mêmes résultats. Ces chimistes y ont trouvé : carbone 85,75 — 86,8, hydrogène 13,7 — 14,0.

L'ozokérite, toutefois, ne constitue pas un principe unique. En le traitant par l'alcool, MALAGUTI parvint à en extraire une substance fusible à 75°, tandis que le résidu fondait à 90°. Le point de fusion de l'ozokérite se trouve différemment indiqué par ces observateurs, ce qui s'explique par les proportions variables des deux substances dont il se compose.

Il est d'un brun jaunâtre, d'une texture feuilletée, d'une cassure nacrée et conchoïde ; il fond un peu au-dessus de 80° ; sa densité est de 0,953 ; il est peu soluble dans l'alcool et l'éther ; l'essence de térébenthine, le pétrole et les huiles grasses le dissolvent aisément ; son odeur participe de celle du pétrole ; il brûle avec une flamme claire, peu fuligineuse.

L'acide nitrique n'y agit que fort peu ; les alcalis et l'eau chlorée ne l'attaquent pas davantage ; toutefois le chlore gazeux le ramollit et le rend soluble dans l'éther. A froid, l'acide sulfurique ne l'altère pas, mais quand on chauffe le mélange il noircit en développant de l'acide sulfureux ; l'eau précipite du produit des flocons noirs, lesquels lavés, desséchés et épuisés par l'éther bouillant, donnent une solution qui dépose, par le refroidissement, une masse floconneuse, cireuse, peu soluble dans l'alcool et fusible à 72°.

Par la distillation sèche, l'ozokérite donne 10,34 parties de gaz, 74,01 parties de substances huileuses, 12,55 parties d'une substance cristalline, appelée *cire de l'ozokérite*, et 31 parties de charbon. (MALAGUTI.)

La cire de l'ozokérite renferme, suivant le même chimiste, 85,96 carbone et 14,04 hydrogène. On l'extrait en mettant

Digitized by Google

le produit distillé en digestion avec de l'éther et soumettant la masse solide à l'action de la presse; elle s'obtient alors à l'état d'un résidu nacré, graisseux, fusible à 75° — 77°, et bouillant à 300°. Cependant ce produit étant soumis à une nouvelle distillation, on obtient encore de l'huile et de la cire, soluble dans l'éther et l'alcool absolu bouillants; après plusieurs rectifications, on parvient à le distiller sans qu'il s'altère, et alors il fond à 56°, en ayant toutefois la composition que nous venons d'indiquer.

Par l'évaporation de la solution éthérée dont on a séparé la matière solide, on obtient une huile brun-rouge, qui paraît verte par réflexion; à 0° elle dépose quelques paillettes de paraffine; elle se décolore par l'acide sulfurique, et donne à la distillation sèche d'abord une huile transparente et jaunâtre, puis beaucoup de paraffine.

Fichtélite. — Il se rencontre sur des branches de pin assez bien conservées dans des tourbières sèches, près de Redwitz, dans le Fichtelgebirge. Bromeis y a trouvé 89,5 carbone et 10,7 hydrogène; ces nombres s'accordent avec la formule C_{20} H_{30}, et semblent indiquer que le fichtélite doit son origine à l'essence de térébenthine C_{20} H_{32}. Le fichtélite fond à 46°, distille sans altération, se concrète en une masse cristalline, est peu soluble dans l'alcool, fort soluble dans l'éther.

B. Trommsdorff a analysé une cire fossile de la même localité, mais qui ne fondait qu'à 107°; l'alcool absolu, en dissolvait 3,5 à l'ébullition et la déposait par le refroidissement à l'état cristallisé. Elle renfermait 92,4 carbone et 7,5 hydrogène; ces nombres correspondent aux rapports de 1 at. de carbone à 1 at. d'hydrogène.

Tékorétine, *phyllorétine*, *xylorétine* et *bolorétine*. — On rencontre dans les tourbières du Danemark les débris de forêts de sapins, dans lesquels Forchhammer a reconnu l'existence de quatre substances particulières.

La tékorétine et la phyllorétine se trouvent cristallisées dans les passages intercellulaires du tronc, dans l'intervalle

Digitized by

compris entre l'écorce et le bois, ainsi que dans les fissures du bois ; on les sépare par la cristallisation dans l'alcool ; la tékorétine cristallise alors la première.

Cette substance est incolore et cristallise en prismes ; elle fond à 45° c., et distille sans altération au point d'ébullition du mercure ; sa densité est de 1.008 à 11°,25. Elle est insoluble dans l'eau, fort soluble dans l'éther, peu soluble dans l'alcool. Le chlore la décompose en s'y fixant et en développant de l'acide hydrochlorique. L'acide nitrique la convertit en acide oxalique et en une substance brune et résinoïde, renfermant probablement de l'azote.

Forchhammer y a trouvé, carbone 87,17, hydrogène 12,84. Ces nombres s'accordent le mieux avec la formule $C_5 H_9$.

La phyllorétine fond à 87°,5 c., bout au point d'ébullition du mercure, est incolore et cristallise en feuillets micacés. Elle est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. Elle a donné à l'analyse, carbone 90,18 et hydrogène 9,24 ; ces nombres conduisent Forchhammer à lui attribuer la formule $C_5 H_6$.

On obtient la xylorétine en épuisant le bois de sapin fossile par l'alcool concentré, évaporant l'extrait et traitant le résidu par l'éther ; elle s'y dépose alors à l'état cristallisé. Cette substance fond à 165°, n'est point volatile sans décomposition, est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther. La moyenne de cinq analyses a donné pour ce corps la composition 78,97 carbone, 10,87 hydrogène et 10,16 oxigène, ce qui correspond à la formule $C_{40} H_{36} O_4$, laquelle ne diffère que par 2 at. d'hydrogène de la formule de l'acide sylvique.

Lorsqu'on épuise le bois et l'écorce de sapin par l'alcool bouillant, la bolorétine s'y dépose par le refroidissement à l'état d'une poudre brun-gris, qu'on purifie par de nouvelles dissolutions.

On l'extrait en plus grande quantité d'une substance grise et terreuse qui se rencontre dans des troncs de sapin creux et fossiles ; elle est aussi contenue dans une espèce de tourbe de Jylland, appelée *lyseklyn*, ainsi que dans les feuilles frai-

Digitized by Google

ches des sapins. La bolorétine ne cristallise pas ; elle fond entre 75 et 76°.

L'analyse de la bolorétine extraite des feuilles de pin fraîches a donné 79,60 carbone, 11,01 hydrogène et 9,39 oxigène; d'autres analyses ont donné moins de carbone, mais plus d'oxigène et d'hydrogène, de sorte que Forchhammer en déduit les formules C_{40} H_{64} + 3 *aq.*, + 5 *aq.*, et + 6 *aq.* (*Annal. der Chemie u. Pharm.* t. XLI, p. 39.)

Asphalte, poix minérale, poix de Judée. — Ce produit se rencontre dans la mer Morte, dans les environs d'un lac à la Trinidad, dans ceux d'Arlona en Albanie, et de Coxitambo dans l'Amérique du Sud. Il fond un peu au-dessus de 100°, s'enflamme aisément, et brûle avec une flamme claire très fuligineuse, en laissant peu de cendres.

Soumis à la distillation sèche, il donne de l'huile empyreumatique, un peu d'ammoniaque, des gaz inflammables, et laisse un tiers de son poids de charbon.

Il est entièrement insoluble dans l'eau ; l'alcool absolu en extrait 5 p. c. d'une résine jaune; l'éther en extrait 70 p. c. d'une résine brun-noir qui se dissout dans le pétrole et dans d'autres huiles essentielles. La partie insoluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther a été appelée *asphaltène* par Boussingault ; le pétrole et l'essence de térébenthine la dissolvent aisément ; elle est noire, brillante, d'une cassure conchoïde, ne se ramollit que vers 300°, et se décompose avant de fondre complétement. Elle renferme 75,5 carbone, 9,3 hydrogène et 15,8 oxigène ; ces nombres correspondent à la formule C_{20} H_{32} O_3.

L'asphalte paraît renfermer en proportions très variables ces différentes parties : ainsi, par exemple, celui de Coxitambo se compose presque exclusivement d'asphaltène. (Boussingault.) L'acide sulfurique et l'acide nitrique le décomposent, en produisant ce qu'on appelle du tannin artificiel. La potasse le dissout en partie avec une couleur noire.

Le *goudron minéral* se rencontre particulièrement dans le département du Bas-Rhin et dans le royaume de Hanovre. Il se rapproche beaucoup de l'asphalte, et renferme comme

Digitized by Google

lui un principe solide et une huile liquide, semblable au pétrole, et que BOUSSINGAULT appelle *pétrolène*. Cette huile bout à 280°, a une densité de 0,89, brûle avec une flamme lumineuse, se dissout peu dans l'alcool, est aisément soluble dans l'éther et se compose 88,5 carbone et 11,5 hydrogène; ces nombres correspondent au rapport $C_5 H_8$; en tenant compte de la densité de la vapeur de ce corps, on arrive à la formule $C_{20} H_{32}$.

Suivant LAMPADIUS, le bitume de Hanovre ne laisse pas d'asphalte à la distillation, mais donne un résidu charbonneux.

On emploie le bitume dans la préparation des mastics.

BOUSSINGAULT considère l'asphaltène comme un oxide du pétrolène; il entre pour 15 p. c. dans le bitume de Bechelbronn.

Naphtéine. — Ce nom a été donné par JOUBERT et DESVAUX à un corps semblable aux précédents, et qui se rencontre dans les calcaires de transition du département de Maine-et-Loire. Il est diaphane, d'un vert jaunâtre, se trouble à l'air et prend une teinte jaune-rougeâtre; il est d'une consistance gélatineuse et onctueuse, gras au toucher, et fond à 51°. Il surnage dans l'eau, se dissout dans l'alcool bouillant, l'éther et l'essence de térébenthine, produit sur le papier des taches grasses, ne s'enflamme pas sur des charbons incandescents, mais y répand de la fumée et une odeur de graisse.

Pétrole, naphte. — C'est une huile volatile qui se rencontre dans les formations récentes de plusieurs localités, surtout dans les marnes au nord-ouest de la mer Caspienne, où elle pénètre à la surface avec de l'eau. On en trouve aussi en Europe, par exemple près de Tegernsée en Bavière, dans les environs de Neufchâtel, dans le département de l'Ain, etc.

On la recueille en creusant des espèces de puits jusqu'à 30 pieds de profondeur. La sorte la plus pure porte le nom de *naphte;* quand elle est plus ou moins souillée de matières étrangères, elle s'appelle *pétrole*.

Le naphte est jaunâtre, d'une densité de 0,753 et ne laisse qu'un faible résidu quand on le distille avec de l'eau. Le pé-

Digitized by Google

trole est d'un rouge brun, d'une densité de 0,83 à 0,88; soumis à la distillation, il laisse une matière brune et bitumineuse. Quand on distille le naphte sans eau, il s'en résinifie toujours une certaine partie.

Suivant Unverdorben, il renferme une huile bouillant à 95°, une autre bouillant à 112° et une troisième bouillant seulement à 313°; le résidu se compose d'un peu de bitume et de résine.

Le naphte se vaporise déjà à l'air; sa vapeur brûle comme le gaz oléfiant, mais ne fait pas explosion par l'étincelle électrique.

Il est insoluble dans l'eau, se mélange en toutes proportions avec l'alcool absolu, ainsi qu'avec l'éther, les huiles grasses et les huiles essentielles. A l'ébullition il dissout en petite quantité le soufre et le phosphore.

L'acide sulfurique et l'acide nitrique n'agissent pas sur le naphte rectifié, ce qui permet d'en reconnaître les falsifications par l'essence de térébenthine. Le chlore se combine avec lui en développant de l'acide hydrochlorique, et en donnant un corps huileux. Les alcalis et le potassium n'y agissent pas : aussi l'emploie-t-on pour conserver le potassium et mettre ce métal à l'abri du contact de l'air.

Dans certaines localités on l'emploie pour l'éclairage.

Beaucoup de chimistes l'ont analysé; on y a toujours trouvé moins de carbone dans les parties plus volatiles que dans celles qui distillent à une température plus élevée : aussi les résultats analytiques varient-ils entre 85,4 et 86,4 pour le carbone et entre 14,2 et 12,7 pour l'hydrogène.

Dumas a trouvé que la densité de la vapeur de ce corps correspondait à la formule $C_3 H_5$.

Grégory a observé la présence de la paraffine dans plusieurs sortes de pétrole.

Suivant Reichenbach, la houille ordinaire, soumise à la distillation avec de l'eau, donne une huile volatile qui se rapproche du pétrole par beaucoup de propriétés.

Digitized by Google

SUIE.

Lorsque les matières organiques brûlent d'une manière incomplète, il se produit de la fumée et de la suie qui se condense sur les parties froides sous la forme d'une masse noire pulvérulente et légère, ou bien sur les parties encore échauffées, sous la forme d'une masse compacte et brillante.

Braconnot a examiné la suie. Il y a trouvé une résine acide, saturée en partie par les bases qui y avaient été entraînées par les cendres; du charbon provenant de la combustion incomplète des carbures d'hydrogène et des huiles empyreumatiques, dont l'hydrogène s'était brûlé sans qu'il y eût assez d'oxigène pour brûler aussi le carbone.

Il y a observé en outre une substance extractiforme azotée (humine, asboline). On obtient celle-ci à l'état de pureté en épuisant la suie par l'eau bouillante, évaporant la solution, redissolvant dans l'eau, ajoutant de l'acide hydrochlorique, lavant à l'eau froide le précipité poisseux, traitant ensuite par l'eau bouillante, filtrant la décoction après l'avoir laissée refroidir, évaporant de nouveau et dissolvant dans l'eau bouillante jusqu'à ce qu'il ne se dépose plus rien par le refroidissement. L'évaporation fournit une espèce de vernis qu'on traite par l'alcool; on traite ensuite le résidu par l'éther qui, par l'évaporation, laisse l'asboline à l'état d'une huile jaune, très âcre, amère et non volatile, plus légère que l'eau, brûlant avec flamme, donnant à la distillation un produit ammoniacal un peu soluble dans l'eau, fort soluble dans l'alcool, insoluble dans l'essence de térébenthine et dans les huiles grasses.

L'acide nitrique la dissout, avec une couleur jaune rougeâtre. La solution donne, par l'évaporation, de l'amer artificiel et un peu d'acide oxalique.

La solution aqueuse est colorée par les alcalis en rouge foncé; l'acétate de plomb la précipite en orangé, l'infusion de noix de galle la précipite également; la solution d'argent en est réduite au bout d'un certain temps

Digitized by Google

La suie provenant de la combustion de la tourbe et du bois donne, après avoir été dépouillée par l'eau de toutes les parties solubles, un résidu noir qui se dissout en plus grande partie dans le carbonate de soude. L'acide sulfurique occasionne dans cette solution un précipité brun et gélatineux qui, après avoir été lavé à l'alcool, a donné à l'analyse : 64, 4 carbone ; 5, 31 hydrogène ; 6, 79 azote et 23, 50 oxigène. (Mulder.)

Le *noir de fumée* s'obtient en brûlant des bois résineux dans des fourneaux où l'air n'a qu'un accès incomplet, et qui sont munis de cheminées longues, construites en pente, et garnies intérieurement de draps. Il se compose en plus grande partie de charbon (près de 80 p. c.), ainsi que d'un peu de résine empyreumatique, de manière qu'il ne se mêle pas à l'eau, s'il n'a pas été traité préalablement par l'alcool.

PRINCIPES SULFURÉS

DES PLANTES ET DES ANIMAUX.

Parmi les huiles essentielles, il en est plusieurs, comme l'essence de moutarde, qui se distinguent en ce qu'elles ne renferment pas d'oxigène et contiennent au contraire une forte proportion de soufre. Plusieurs raisons conduisent à admettre que ces huiles ne se trouvent pas toutes formées dans les parties végétales et qu'elles sont les produits de la décomposition d'autres corps sulfurés dont la nature n'est pas encore connue.

Outre ces derniers corps qui ne sont propres qu'à certaines espèces végétales, il en existe une classe qu'on rencontre dans toutes les plantes sans distinction. Nous voulons parler de certaines combinaisons azotées, riches en oxigène et en même temps sulfurées; elles sont toutes solides et donnent, par l'action de la chaleur, des produits volatils fétides, renfermant du soufre et de l'ammoniaque; elles n'exercent sur l'économie animale aucune action, ni médicamenteuse ni toxique.

L'une de ces combinaisons, l'*albumine végétale*, se rencontre en dissolution dans tous les sucs végétaux, particulièrement dans nos légumes et dans la partie blanche des graines oléagineuses.

L'autre, la *caséine végétale*, se trouve surtout dans les pois, les lentilles et les haricots.

La troisième enfin, la *fibrine végétale*, se trouve à l'état insoluble dans les graines des céréales, ainsi que dans le

Digitized by Google

suc de beaucoup de plantes, d'où on l'extrait au moyen de la presse sous la forme d'un coagulum, ordinairement coloré en vert par des substances grasses ou résinoïdes.

Ces trois substances partagent la propriété de se dissoudre dans l'acide hydrochlorique moyennement concentré avec une teinte indigo ou violette. De même elles se dissolvent avec facilité dans la potasse caustique, et donnent, par l'ébullition de la solution, les mêmes produits de décomposition; la potasse passe alors à l'état de sulfure de potassium, et, quand tout le soufre leur a été ainsi enlevé, la solution alcaline, neutralisée avec précaution par de l'acide acétique, développe de l'hydrogène sulfuré et donne un précipité gélatineux, qui présente toujours la même composition, quelle que soit celle des ces trois substances qui a servi à le préparer.

Ce corps, dont la formation a été observée pour la première fois par Mulder, porte le nom de *protéine*, et les substances avec lesquelles on le prépare, celui de *combinaisons protéiques*.

Quand on compare la composition et les propriétés de ces substances sulfurées avec celles des principes contenus dans le sang des animaux, on n'y remarque qu'une différence de forme, tandis que les caractères chimiques sont les mêmes pour les uns et les autres.

L'une des parties essentielles du sang, *la fibrine animale*, s'en sépare dès que ce liquide est soustrait à la circulation et se trouve abandonné à lui-même; c'est précisément cette séparation qui constitue la coagulation du sang.

Lorsqu'on fouette avec une verge du sang récemment tiré d'un vaisseau, la fibrine s'attache à la verge sous la forme de longs fils élastiques, et peut ainsi être séparée aisément du reste du sang.

Le sang, qui se coagule peu à peu de lui-même, se divise en deux couches : l'une consiste en une masse gélatineuse, appelée *caillot* ou *cruor*, et dans laquelle les parties colorantes se trouvent emprisonnées par une espèce de tissu filamenteux; l'autre, le *sérum*, est un liquide jaunâtre ou

Digitized by Google

verdâtre, légèrement trouble, et renferme, comme partie essentielle, de l'*albumine animale*.

Enfin le lait des animaux renferme une combinaison sulfurée qui est identique avec la caséine végétale sous le rapport des propriétés et de la composition.

ALBUMINE VÉGÉTALE.

L'albumine végétale n'a été examinée qu'à l'état coagulé.

Elle se trouve en dissolution dans les végétaux et se rencontre surtout, en société de la caséine, dans les graines oléagineuses ; elle doit cette solubilité à la potasse, à la soude ou à des sels à base d'alcali. Beaucoup de plantes dont le suc ne renferme pas d'acide sulfurique, donnent une cendre dans laquelle on découvre du sulfate de potasse, dont l'acide provient évidemment du soufre de l'albumine végétale.

Elle se distingue principalement par la propriété qu'elle possède de se coaguler, c'est-à-dire de se déposer à l'état insoluble, quand on chauffe sa solution à 60 ou 70°.

On peut extraire des pommes de terre l'albumine coagulée, en grande quantité et assez pure, en les découpant en disques et en délayant ceux-ci dans de l'eau aiguisée par 2 p. c. d'acide sulfurique. Si l'on décante l'eau au bout de 24 heures et qu'on la mette en digestion avec de nouvelles pommes de terre, en répétant cette opération plusieurs fois, on obtient un liquide jaunâtre qui, neutralisé par un alcali, se coagule par l'ébullition en donnant d'épais flocons blancs. Il est bon d'y maintenir un léger excès d'acide, afin que le phosphate ammoniaco-magnésien demeure en dissolution.

Si les solutions sont bien étendues d'eau, l'albumine y reste dissoute lorsqu'on les fait bouillir ; mais elle s'en sépare par l'évaporation ; une fois coagulée, elle ne se redissout pas dans le liquide primitif.

Par l'ébullition du suc des légumes, filtré mais non étendu d'eau, il se produit un coagulum en flocons blancs

Digitized by Google

ou blanc-verdâtre, qui, traités par l'éther et l'alcool, laissent de l'albumine coagulée à l'état de pureté.

Les solutions d'albumine végétale sont précipitées en flocons blancs par l'infusion de noix de galle, la créosote et le sublimé corrosif.

Nous reviendrons plus tard sur cette substance en parlant de l'albumine animale. (Voyez aussi plus bas la *synaptase.*)

FIBRINE VÉGÉTALE.

C'est le principe essentiel du gluten (Pflanzeneiweiss de Berzélius) ; on le trouve surtout dans les céréales, et en abondance dans le blé.

Pour l'obtenir, on prépare une pâte assez ferme de farine de blé, et l'on y dirige un filet d'eau en la pétrissant sur la main ou dans un sac, tant que l'eau en devient laiteuse en se chargeant de fécule.

On l'obtient dans un état de plus grande pureté encore, comme produit accessoire de la préparation de la fécule de blé, en pétrissant avec de l'eau le grain entier et gonflé dans des sacs en toile, de manière à en séparer toute la fécule. On délaie ensuite les cosses dans peu d'eau et on les fouette avec une verge, de sorte que la fibrine vient s'y attacher en longs filaments élastiques et transparents.

Telle qu'on l'extrait de la farine de blé, la fibrine végétale renferme encore de petites quantités de son et de fécule, ainsi que du phosphate ammoniaco-magnésien et de l'huile grasse. A l'état récent, c'est une masse visqueuse et élastique, d'un jaune grisâtre ; elle doit sa viscosité à une substance étrangère que l'on peut en séparer par l'alcool, où la fibrine est insoluble.

La fibrine préparée avec les résidus de la fécule de blé est exempte de fécule et d'autres mélanges étrangers.

On l'obtient entièrement pure après l'avoir traitée par l'alcool et l'éther. L'éther extrait du gluten récemment préparé environ 5,7 p. c. d'une huile grasse.

Digitized by Google

A l'état sec, la fibrine végétale est d'un gris brunâtre ; en fragments minces, elle est diaphane comme la corne; elle est dure, compacte, d'une cassure mate, plus pesante que l'eau, sans saveur ni odeur.

A la distillation sèche, elle donne les mêmes produits que les substances animales, et laisse, quand on la brûle à l'air, des cendres exemptes d'alcali et composées en plus grande partie de phosphate calcaire.

Abandonnée à elle-même à l'état humide, elle se ramollit et entre en fermentation putride, en développant de l'ammoniaque, de l'acide carbonique et du gaz hydrogène.

La fibrine sèche se ramollit dans l'eau froide et reprend ses propriétés élastiques. Bouillie avec de l'eau, elle se contracte, sans s'y dissoudre sensiblement, et perd alors sa propriété de se gonfler dans l'eau.

L'acide phosphorique étendu dissout aisément la fibrine végétale; l'acide acétique agit de même; les solutions acides précipitent, par le carbonate d'ammoniaque et par le cyanoferrure de potassium, des flocons blancs, par la teinture de noix de galle, des flocons jaune-grisâtre.

La fibrine ne se dissout guère dans les acides minéraux moyennement concentrés ; mais elle se combine avec ces acides, et le produit se dissout dans l'eau pure.

Elle se dissout complétement, à une douce chaleur, dans la potasse caustique très étendue; la solution saturée est incolore, sans saveur alcaline; elle est précipitée par les acides minéraux sous la forme d'un coagulum blanc ; quand on la neutralise par de l'acide phosphorique ou acétique, il s'y produit un précipité qui se dissout aisément dans un excès de ces acides.

La fibrine coagulée par l'ébullition avec de l'eau ne se dissout plus dans l'ammoniaque caustique; celle qu'on précipite des solutions acides par le carbonate d'ammoniaque renferme de l'ammoniaque, qui lui communique la propriété de colorer en bleu le tournesol rougi et de se dissoudre peu à peu dans l'eau par les lavages.

La fibrine dissoute dans les acides minéraux étendus est

Digitized by Google

précipitée par l'infusion de noix de galle et par le sublimé corrosif ; le précipité occasionné par ce dernier est soluble dans l'acide phosphorique et dans l'acide acétique.

CASÉINE VÉGÉTALE.

Légumine. (Braconnot.) — C'est un principe essentiel du fruit des légumineuses, ainsi que des graines oléagineuses, où il se rencontre en compagnie de l'albumine végétale. On ne le connaît qu'en combinaison avec des acides ou des alcalis, et non à l'état de pureté.

Voici comment on le prépare : on délaie dans l'eau chaude des haricots, des lentilles ou des pois, et on les y abandonne jusqu'à ce qu'ils se soient assez ramollis pour pouvoir être broyés dans un mortier en porcelaine. On étend la bouillie de beaucoup d'eau et on verse le mélange sur un tamis fin, qui retient les cosses, tandis que la fécule et la caséine passent à travers ; la caséine reste en dissolution dans le liquide. Par le repos, la fécule se dépose au fond, et l'on peut alors décanter la solution limpide de la caséine. Elle est ordinairement d'un blanc jaunâtre, laiteuse, et s'acidifie promptement au contact de l'air, en se coagulant comme du lait étendu d'eau et écrémé. Cette solution se prête fort bien à l'étude des propriétés de la caséine végétale.

Portée à l'ébullition, elle ne se coagule point ; par l'évaporation, elle se recouvre d'une pellicule qui se renouvelle à mesure qu'on l'enlève.

Quand on y ajoute avec précaution un acide végétal, il se produit immédiatement un coagulum épais qui disparaît par un excès d'acide, en exceptant toutefois l'acide acétique ; cet acide et les acides minéraux déterminent dans la même solution des précipités qui persistent.

La solution aqueuse de la caséine est coagulée par l'alcool; le précipité lavé à l'alcool et à l'éther est blanc, demi-transparent à l'état sec, et donne une cendre alcaline, renfermant du phosphate calcaire.

Digitized by

Pour préparer à l'état de pureté la caséine végétale, on coagule complétement par très peu d'acide acétique le liquide aqueux obtenu par les légumineuses, comme nous venons de le dire ; on lave le précipité d'abord avec de l'eau pure, avec de l'alcool et de l'éther, ou bien, suivant Braconnot, avec l'acide nitrique étendu ; on le lave de nouveau avec de l'eau, on le traite à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant, et on le dissout dans l'eau bouillante rendue alcaline par un peu d'ammoniaque. On précipite ensuite cette solution par de l'alcool, et on lave par ce liquide le précipité, qui consiste en caséine, probablement ammoniacale. (Braconnot.)

La caséine végétale obtenue de cette manière contient cependant encore une matière étrangère. Si l'on verse de la potasse caustique froide sur de la légumine, on obtient une liqueur trouble, qui, après quelques moments de repos, s'éclaircit, tandis que des flocons bruns tombent au fond du vase. La solution alcaline est décantée, filtrée et précipitée par l'acide acétique, et le précipité lavé à l'eau. Après avoir répété la même opération avec de l'ammoniaque, on n'a qu'à faire bouillir le précipité avec de l'alcool et de l'éther pour l'avoir parfaitement pur. (Rochleder.)

Obtenue ainsi, la caséine végétale présente l'aspect de l'empois d'amidon ; elle constitue, à l'état sec, une masse brillante et diaphane, qui se liquéfie par la chaleur sans se coaguler.

Elle se divise dans l'eau comme l'empois d'amidon. Les acides minéraux coagulent le mélange ; le sublimé corrosif, l'infusion de noix de galle et la créosote déterminent une semblable coagulation.

Elle se dissout fort aisément dans les acides tartrique et oxalique étendus ; sa dissolution dans l'acide tartrique est fortement précipitée par l'infusion de noix de galle et par les acides minéraux ; l'alcool et le sublimé corrosif ne la précipitent pas.

Les combinaisons des oxides métalliques pesants avec les acides minéraux (sels de plomb, de cuivre etc.) pro-

Digitized by Google

duisent des précipités dans cette solution. Lorsqu'on chauffe la solution après y avoir ajouté du sulfate de chaux, toute la caséine se sépare sous la forme d'une combinaison calcaire insoluble. (Braconnot.)

La caséine végétale en contact avec l'iode paraît se dissoudre à froid. Quand on chauffe le mélange, on obtient un beau précipité d'un jaune-citron, et qui peut se laver à l'alcool et se sécher, sans changer de couleur; il est presque insoluble dans l'eau bouillante; mis en contact avec de l'empois d'amidon, celui-ci prend la couleur bleue qu'on connaît; le précipité se dissout dans l'ammoniaque en un liquide incolore, l'acide nitrique le reprécipite de cette dissolution.

Elle se dissout aisément dans les alcalis caustiques et carbonatés, et même à froid dans l'eau de chaux ou de baryte diluée; ses dissolutions dans la potasse, la soude et l'ammoniaque ne s'altèrent pas par l'ébullition. Neutralisées avec précaution par un acide végétal, elles abandonnent de nouveau la caséine végétale. Les solutions dans l'eau de baryte et de chaux se coagulent par la chaleur, en déposant toute la caséine sous la forme d'une combinaison insoluble, barytique ou calcaire. (Braconnot.)

Le sulfate et le nitrate de caséine (c'est-à-dire le précipité occasionné par l'acide sulfurique ou nitrique étendu dans les solutions de caséine) donnent, quand on les chauffe avec du carbonate de chaux ou de baryte, un coagulum qui se durcit à l'air et qui renferme du sulfate ou du carbonate calcaire en combinaison chimique. Tous les sels calcaires produisent cette combinaison insoluble, lorsqu'on les échauffe avec la solution de caséine obtenue directement par les fruits des légumineuses (durcissement des haricots etc., par la cuisson dans une eau renfermant des sels calcaires). (Braconnot.)

Les combinaisons de la caséine végétale avec les acides minéraux se dissolvent difficilement dans l'eau pure; mais elles se dissolvent aisément et déjà à froid dans les acides hydrochlorique et sulfurique concentrés; les solutions acides

Digitized by Google

sont épaisses, sirupeuses, visqueuses, et sont complétement précipitées par l'eau pure. Si l'on chauffe la solution sulfurique, elle perd sa consistance visqueuse, et n'est alors plus précipitée par l'eau; maintenue ensuite en ébullition, après avoir été étendue d'eau, puis saturée par du carbonate de chaux, la solution donne par la filtration un liquide qui, évaporé à siccité, cède à l'alcool bouillant de la leucine (voyez, plus bas, *Fibrine animale*). (Braconnot.)

Dans la solution de la caséine, telle qu'on l'obtient directement par les légumineuses, il se forme à la longue de l'acide lactique. Le coagulum qui s'en sépare en même temps entre en putréfaction; si on l'ajoute en cet état à de l'eau sucrée, il en détermine rapidement la fermentation alcoolique. (Braconnot.)

Suivant les recherches de Braconnot, les pois renferment 18, 4 p. c., les haricots, 18,2 p. c., de caséine, et en outre, de la fécule, un peu de sucre, une matière grasse jaune ou verte (chlorophylle) ainsi que des sels de potasse et du phosphate de chaux.

D'après les déterminations de Zytowieki et Noll, 100 p. de pois mondés renferment 4,22 azote, ce qui ferait 28 p. c. de caséine végétale, en supposant dans celle-ci 15 p. c. d'azote.

Emulsine, Synaptase.

La matière blanche contenue dans les graines oléagineuses (amandes, noix, fèves, etc.) renferme du soufre et beaucoup d'azote.

Une émulsion de ces graines ressemble beaucoup au lait des animaux; par le repos, l'huile se rassemble, sous la forme d'une crème, à la surface du liquide, et la portion aqueuse en est coagulée par l'acide acétique comme le serait le lait. Ce qui distingue surtout l'émulsion du lait, c'est qu'elle se coagule par l'ébullition de manière à séparer, en même temps que l'huile, une substance semblable à l'albumine coagulée. Le liquide jaune-verdâtre séparé du

Digitized by Google

coagulum devient aigre dans l'espace de 24 heures, dépose un coagulum d'un blanc éclatant et renferme alors de l'acide lactique. Si l'on y ajoute du sucre avant qu'il s'aigrisse, ce dernier entre en fermentation. Quand elle se trouve en putréfaction, l'émulsion des graines répand l'odeur du fromage. (Soubeiran, *Journal de pharmacie*, tom. XII, pag. 52, n'a point trouvé d'oxide caséique dans la masse putréfiée.)

Le blanc des graines oléagineuses est soluble dans l'eau et se rapproche de l'albumine végétale par ses propriétés, en ce qu'il se coagule par la chaleur, et de la caséine végétale en ce que l'acide acétique le coagule aussi. Le blanc des amandes douces et des amandes amères exerce une action particulière sur l'amygdaline, et Robiquet a démontré que cette action est due à une substance très altérable (synaptase) qui manque dans les autres graines oléagineuses. D'ailleurs les propriétés du blanc de ces graines paraissent éprouver un altération très notable de la part de l'éther et de l'alcool bouillant; du moins il résulte des observations de Robiquet et Boutron que le son des amandes amères, traité par l'alcool bouillant, cède à l'eau froide une grande quantité d'une matière soluble qui rend l'eau visqueuse. Quand on fait bouillir cette dissolution, elle se trouble et devient épaisse sans se troubler; par le refroidissement, elle acquiert la consistance de l'empois, et quand on la chauffe de nouveau, elle devient plus fluide.

Tous ces corps ont besoin d'être soumis à un nouvel examen.

Dans la farine du maïs ou blé de Turquie (*Zea Mais*), Gorham a trouvé une substance particulière, visqueuse et d'un jaune de cire, à laquelle il a donné le nom de *zéine* (*Journal der Phys.* 93, 156.) Bizio a décomposé celle-ci en gliadine, zymone et huile grasse. (*Journal de Schweigger*, nouvelle série, tom. 7 pag. 377.) D'après des expériences récentes, le maïs renferme 4 p. c. d'une huile jaune qu'on peut en extraire par l'éther.

Digitized by Google

Fungine.

Cette substance constitue la partie essentielle des champignons. Elle est blanchâtre, fibro-celluleuse, molle à l'état humide, un peu élastique et d'une saveur fade. A la distillation sèche elle ne donne pas mal d'ammoniaque. Elle brûle avec flamme au contact de l'air; distillée avec de l'acide nitrique, elle fournit de l'acide prussique, du tannin artificiel, de l'amer artificiel, de l'acide oxalique et une substance grasse. Elle se dissout presque complétement dans la potasse bouillante en donnant une combinaison savonneuse.

Gluten, Gliadine, Mucine.

Les sucs végétaux renferment l'albumine végétale en combinaison avec des alcalis, tels que la potasse et la soude, auxquels elle doit sa solubilité; elle se rencontre surtout dans les sucs qui, semblables à ceux des légumes, ne possèdent pas de réaction acide. Le jus de raisins, ainsi que d'autres qni doivent leur acidité à un acide organique, paraît renfermer de la caséine végétale. Toutefois on n'a pas encore fait des expériences directes à cet égard.

La caséine végétale renfermée dans les fruits des légumineuses renferme une grande quantité de potasse en combinaison chimique.

La fibrine végétale donne une cendre exempte d'alcali.

Lorsqu'on porte à l'ébullition les sucs végétaux, l'albumine, en se coagulant, entraîne certaines substances grasses, le plus souvent cristallisables, d'une couleur jaune ou verte, et qui peuvent en être séparées au moyen de l'éther ou de l'alcool; de même la caséine végétale (ou lactate de caséine), qui se dépose spontanément de ses solutions aqueuses, est accompagnée de substances grasses; enfin la fibrine, qui communique un aspect trouble au suc des graminées, cède également à l'éther une substance grasse qui peut s'obtenir en fort beaux cristaux transparents. Ces matières n'ont pas été examinées davantage.

Digitized by Google

La fibrine, préparée avec la farine de blé, doit sa viscosité à une substance particulière, qu'on peut en séparer par quelques traitements à l'alcool bouillant. La dissolution alcoolique dépose, par l'évaporation, cette substance sous la forme d'un sirop très visqueux qui cède à l'éther une matière grasse, et qui possède à l'état sec la consistance de la corne. Cette substance se dissout aisément dans l'ammoniaque caustique en un liquide trouble, qui, porté à l'ébullition, dépose, quand on y ajoute de l'acide acétique avec précaution, un coagulum blanc, impossible à distinguer, par l'aspect seul, du fromage récemment coagulé. Ce coagulum renferme du soufre et ne diffère pas de l'albumine végétale par sa composition; c'est à sa viscosité que la fibrine brute, préparée avec la farine de blé, doit le nom de *gluten;* la substance gluante a reçu le nom de *gliadine* ou de *glutine végétale.*

On obtient un produit qui ressemble au précédent sous le rapport des propriétés chimiques, quand on épuise la farine de seigle par l'alcool bouillant; il se trouve alors en dissolution dans ce liquide; on peut l'obtenir pur en y ajoutant de l'eau, ou bien en évaporant le liquide et en traitant le résidu par de l'éther. Ainsi obtenu, il est brunâtre, dur comme de la corne, gluant, insoluble dans l'eau et l'éther; sa solution alcoolique est précipitée par le sublimé corrosif, le tannin et le sel de Saturne; il se comporte comme la gliadine avec l'ammoniaque et la potasse. Si l'on fait bouillir sa solution dans la potasse concentrée, en y ajoutant un peu d'acétate de plomb, la liqueur noircit bientôt après comme de l'encre, par suite de la formation de sulfure de plomb. Il se dissout aisément dans l'acide acétique, de même que dans l'acide hydrochlorique concentré avec une teinte pourpre (Held.) Il renferme en 100 parties : 56,88 carbone; 7,87 hydrogène; 15,83 azote, 19,92 oxigène (et soufre). (Held.)

Une troisième substance visqueuse a été extraite par Saussure du gluten brut, et a reçu de lui le nom de *mucine.*

Digitized by Google

Lorsqu'on évapore à une température élevée et au contact de l'air, des sucs végétaux exempts de tannin et d'acide gallique, l'albumine qu'ils renferment en dissolution s'en sépare tout de suite ou peu à peu. La même chose a lieu pour la caséine végétale qui y est dissoute ; dans cette réaction , il s'effectue une absorption de l'oxigène de l'air ; l'extrait ne se dissout plus complétement dans l'eau , mais il laisse une substance ordinairement noire ou brune, insoluble dans l'eau et l'alcool, et qui, jetée sur des charbons incandescents, répand une odeur fétide qui rappelle celle de la corne brûlée. Cette substance avait été désignée autrefois sous le nom de *matière extractive azotée ;* elle se compose principalement d'albumine ou de caséine végétale , modifiée d'une manière particulière par l'action de l'air.

Tous les sucs végétaux , récemment exprimés et abandonnés à l'air , éprouvent une certaine altération ; ils se colorent plus ou moins , et souvent ils deviennent bruns ou noirs , en même temps qu'ils se troublent. Cette décomposition se borne d'abord aux principes sulfurés et azotés contenus dans ces sucs; mais bientôt elle s'étend jusqu'au sucre et à d'autres substances non azotées fort altérables , de manière à provoquer la fermentation spiritueuse , pendant laquelle s'achève aussi la décomposition des principes azotés. Ordinairement la température s'élève alors dans le liquide fermentescent, et il s'en sépare un sédiment gris ou jaune sale, connu sous le nom de *levûre* ou de *ferment*. Les parties non azotées des sucs , notamment le sucre , se décomposent alors en alcool et acide carbonique , ou en acide lactique , mucilage et mannite ; les proportions relatives de ces produits se trouvent dans un rapport défini avec la température du liquide fermentescent , et avec le mode de décomposition qu'éprouvent les principes azotés.

Quand la décomposition du sucre est achevée et que le suc renferme encore des principes azotés en dissolution , le liquide ne s'altère pas davantage si on l'abrite du contact de l'air ; mais si l'air y a de l'accès, ces parties azotées continuent d'absorber de l'oxigène ; cette oxigénation se com-

munique alors à l'alcool, et celui-ci se convertit en acide acétique. Si, dans le vinaigre ainsi produit, il existe encore des matières qui ont la faculté d'absorber de l'oxigène, l'acide acétique lui-même disparaît, et il se forme de nouveaux produits qui n'ont pas encore été examinés.

Si la quantité de sucre contenue dans les sucs végétaux est prédominante, la substance azotée qui y est tenue en dissolution passe à l'état de levûre insoluble ; le sucre renfermé dans le suc fermenté qui en a été séparé, n'éprouve aucune altération ultérieure.

Quand le suc fermentescent contient de l'acide tartrique, il s'y forme des éthers (éther œnanthique), qui lui communiquent une odeur particulière. (Dans une expérience où l'on fit fermenter avec du sucre un extrait aqueux d'amandes douces dépouillé d'huile grasse, et qui se trouvait déjà dans un état d'altération, on obtint, à la distillation, de l'éther acétique, qu'on pouvait séparer par l'eau. J. L.)

Nous avons déjà exposé, page XLI de l'introduction, quelques considérations sur la fermentation du moût de vin et du moût de bière.

Si l'on chauffe à 100°, en vase clos, des sucs végétaux fermentescibles ou qui se trouvent déjà en fermentation, ils cessent complétement de s'altérer, et la fermentation ne se rétablit que par un nouveau contact avec l'oxigène de l'air.

Quand on abandonne des parties végétales fraîches, dont le suc renferme du sucre et de la caséine, seules, ou après y avoir ajouté du sel marin, il s'y forme peu à peu du lactate de caséine qui entre en fermentation (putréfaction) et communique alors son état d'altération aux parties solubles du suc. Le sucre se convertit en acide lactique, et les parties végétales acquièrent l'odeur du vieux fromage (choucroute, navets aigres, pois cuits, mûrs ou non mûrs). Les gousses vertes des haricots, qui renferment beaucoup d'albumine végétale, ne s'aigrissent pas dans ces circonstances. D'autres parties végétales (la farine), renfermant de la fibrine et des substances non azotées solubles, se comportent d'une manière semblable quand elles sont humides.

La fibrine végétale, telle qu'elle est contenue dans la farine de blé ou qu'elle se présente après une extraction récente, c'est-à-dire avant d'avoir été bouillie avec de l'alcool, s'altère continuellement en présence de l'eau, et exerce, pendant ces différentes périodes d'altération, une action très remarquable sur la fécule.

En effet, lorsqu'on ajoute à de l'empois dilué de fécule de pomme de terre un même poids de farine de blé, et qu'on expose ce mélange pendant quelques heures à une température de 60 à 70°, il perd sa consistance, devient fluide, et finalement sucré ; il peut alors être mis en fermentation par la levûre, de manière à fournir de l'alcool et de l'acide carbonique. La fécule se trouve alors convertie, soit en dextrine, soit en sucre. Si, au lieu de prendre de la farine, on prend du gluten récemment préparé, le mélange devient, par cette réaction, transparent et limpide. Dans cette formation du sucre, il se produit un peu d'acide carbonique; elle s'effectue d'ailleurs aussi à l'abri complet de l'air. (De Saussure.)

Plusieurs farines ou graines qui renferment de la dextrine toute formée ou bien une substance analogue, comme par exemple la farine de seigle, deviennent transparentes et sucrées, déjà au bout de 3 à 4 heures, quand elles ont été réduites en une bouillie épaisse avec de l'eau à 65 ou 70°.

Dans cette transformation, la partie de la fibrine végétale qui détermine la décomposition, devient soluble dans le liquide (dans l'eau).

La transformation de la fibrine en une substance soluble, possédant la propriété de convertir la fécule et la dextrine en sucre, s'opère, de la manière la plus complète, dans la germination des graines, qui renferment cette fibrine. Un extrait d'orge ou de blé germé (malt), préparé à froid ou à chaud, limpide et d'une concentration moyenne, étant mis en contact avec de l'empois d'amidon à une température qui ne dépasse pas 75° cent., l'empois se fluidifie en peu de minutes, et la fécule se convertit en sucre de raisin dans l'espace de quelques heures. Cette métamorphose est plus

Digitized by Google

ou moins complète suivant la quantité de l'extrait employé ; 100 p. de fécule, 1000 p. d'eau et 25 p. d'extrait d'orge ont fourni 90 p. de sucre (Dubrunfaut) ; si l'on emploie moins d'extrait, une partie de la fécule reste sans s'altérer, ou se trouve dans la dissolution à l'état de dextrine.

La substance qui se forme pendant la germination a reçu le nom de *diastase* (Payen et Persoz). Voici comment on l'obtient.

Diastase. — On réduit en bouillie, dans un mortier, de l'orge germée fraîche avec la moitié de son poids d'eau, et on l'exprime ensuite fortement dans un sac de toile. On ajoute au liquide exprimé tout juste la quantité d'alcool nécessaire pour en détruire la consistance visqueuse et pour permettre de la filtrer. Il se précipite alors une substance azotée qu'il faut considérer comme de l'albumine végétale, attendu qu'on peut la coaguler par une température de 75°. Après l'avoir séparée on ajoute, encore de l'alcool, tant que le liquide se trouble. On purifie le précipité en le dissolvant dans l'eau et en le précipitant par l'alcool, et cela à plusieurs reprises. On recueille sur un filtre le précipité obtenu en dernier lieu, on l'enlève encore humide, et on le dessèche à 40 ou 50°, après l'avoir répandu sur du verre en couches minces.

On peut aussi chauffer à 75° l'orge germée avec son volume d'eau, de manière à en coaguler l'albumine. En exprimant ensuite la masse, on obtient une solution aqueuse de sucre, de substance colorante et de diastase, solution qu'on filtre et qu'on précipite par l'alcool. Le précipité renferme de la diastase impure; elle se sépare en flocons qu'on doit jeter sur un filtre et dessécher à une basse température.

On voit, d'ailleurs, par ces procédés, que rien ne garantit la pureté de la diastase ; elle ne saurait surtout être exempte de dextrine. Tout ce qu'on peut affirmer, c'est que les précipités obtenus par ces deux méthodes possèdent à un haut degré la propriété de convertir la fécule en sucre. L'orge germée des brasseurs fournit rarement plus de 1/500 de diastase. (Payen.)

Digitized by Google

La diastase est solide, blanche, non cristalline, insoluble dans l'alcool, soluble dans l'eau et dans l'alcool faible ; la solution aqueuse est sans réaction, sans saveur prononcée ; elle n'est pas précipitée par le sous-acétate de plomb. Cette solution s'altère très promptement, s'acidifie et perd alors son action sur la fécule. La diastase éprouve aussi cette décomposition à l'état sec, toutefois seulement à la longue ; quand on la fait bouillir avec l'eau, la décomposition est instantanée.

Elle renferme d'autant moins d'azote qu'elle est plus pure (?), c'est-à-dire qu'elle est moins colorée. Le sucre de canne et la gomme, ainsi que l'inuline, ne sont pas transformés par la diastase en sucre de raisin comme ils le sont par l'acide sulfurique étendu ; mais la diastase surpasse de beaucoup ce dernier quant à la faculté de transformer la fécule en dextrine ou en sucre. Une partie de diastase suffit pour faire perdre à 2000 p. de fécule la consistance de l'empois, c'est-à-dire pour les transformer en un mélange de beaucoup de dextrine et de peu de sucre.

On peut communiquer une réaction alcaline à l'empois d'amidon, par le carbonate de soude, le carbonate de potasse ou la chaux, sans porter préjudice à l'action de la diastase. (Payen et Persoz.)

Suivant Guérin-Varry 100 p. d'amidon, 1000 p. d'eau et 1,7 ont fourni 17,58 p. de sucre ; 6,13 p. de diastase lui ont donné, avec 100 p. d'amidon, 86,91 p. de sucre.

Or, puisque Dubrunfaut, comme nous l'avons dit plus haut, a obtenu 90 p. de sucre par l'emploi de 100 p. d'amidon et de 25 p. d'extrait d'orge, on est conduit à supposer dans 25 livres d'extrait d'orge 6,55 de diastase, ce qui ferait sensiblement autant que toute la quantité de substances azotées contenues dans l'orge. Quand on emploie 1 p. d'extrait d'orge pour 20 p. de fécule de blé, on obtient de préférence de la dextrine.

Toutes les parties des graines germées ne renferment pas ce principe actif; il manque surtout dans les radicelles, et

Digitized by Google

c'est dans le voisinage du germe qu'il se trouve en plus grande quantité.

L'action des principes azotés de la graine des céréales sur la fécule rend compte de la manière dont ils se comportent dans la fabrication de la bière et de l'eau-de-vie.

Moût de bière. — Pour préparer le moût de bière, on gonfle de l'orge dans l'eau, puis on l'abandonne à l'air en couches pas trop épaisses; après l'avoir retournée fréquemment, on la voit germer le quatrième ou le cinquième jour. Il est essentiel, pour la germination, que l'air ait suffisamment d'accès. Lorsque les graines sont abandonnées à l'état humide sans avoir le contact de l'air, elles moisissent et ne germent pas. On les empêche de s'échauffer en les retournant assez souvent avec une pelle et en favorisant ainsi l'accès de l'air. Il se développe dans cette germination une quantité abondante d'acide carbonique. Les graines acquièrent une légère réaction acide et une saveur sucrée. Les graines germées portent le nom de *malt.*

Dès que le germe a atteint la longueur du grain, on arrête la germination, en desséchant le malt à l'air ou dans un courant d'air chaud. Si l'on emploie, dans la dessiccation, une température supérieure à 100°, l'action de la diastase sur la fécule est détruite.

Après avoir soumis le malt au criblage, on le fait moudre grossièrement et on le traite par l'eau de 60 à 75°, soit seul, soit après y avoir ajouté de l'orge non germée (ou du blé, de l'avoine, etc.). L'opération la plus avantageuse consiste à maintenir, pendant quelques heures, le malt en contact avec de l'eau, dans un vase chauffé à la vapeur, à la température de 75°. De cette manière, la fécule et la diastase deviennent solubles dans l'eau, et l'on complète ainsi la transformation de la fécule en sucre, cette transformation ne s'étant effectuée qu'en partie pendant la germination. Le liquide devient fort sucré, et porte alors le nom de *moût de bière.*

On le décante et on épuise complétement le malt avec de l'eau bouillante ; cette lixiviation s'opère le mieux de la

manière suivante : on répartit le malt dans trois petites cuves (sans double fond), puis on en remplit une avec de l'eau bouillante, et après avoir bien remué le mélange on fait couler le liquide dans la seconde cuve, et de là dans la troisième, de manière à obtenir des extraits de plus en plus concentrés, qu'on ajoute au premier extrait. Un troisième extrait à l'eau bouillante deviendrait trop faible pour qu'il vaille la peine de le concentrer par l'évaporation.

On réunit ensuite tous les extraits dans une chaudière commune, et on les y maintient en ébullition, soit pour en coaguler l'albumine et la séparer, soit pour concentrer le moût s'il était trop faible. Vers la fin de cette opération, on ajoute au liquide bouillant du houblon (1 ou 2 p. c. du poids du malt), on maintient encore pendant quelque temps à l'ébullition, on refroidit à 12 ou 15° cent., et l'on porte en fermentation par de la levûre. Le liquide fermenté constitue la *bière*.

En Belgique, on fabrique des boissons spiritueuses avec du blé, de l'orge ou du froment non germés, jamais toutefois sans y ajouter du malt d'orge ou de seigle blanc. Ces boissons ne peuvent pas compter parmi les bières, attendu qu'on n'y met pas de houblon ; elles sont très douces, fermentent sans levûre et se conservent très mal.

Dans beaucoup de localités on emploie avec avantage une addition de fécule dans la cuite du malt. D'autres brasseurs ajoutent au moût, avant de le mettre en fermentation, du sirop de fécule de pommes de terre.

La couleur brune de beaucoup de bières provient soit d'une dessiccation du malt à une température élevée, soit d'une addition d'orge ou de malt grillé exprès. Quand la cuite du moût est longtemps prolongée, il acquiert aussi une teinte plus ou moins brune.

Fabrication de l'eau-de-vie. — (a) *Par le blé.* — Pour préparer l'eau-de-vie de blé, on emploie de l'orge non germée (grossièrement moulue) soit seule, soit après y avoir ajouté du malt. On a trouvé de l'avantage à employer, non pas une céréale seule, mais un mélange de deux, seigle

Digitized by Google

et orge, ou blé et orge, avoine, etc. Pour 4 p. de blé on prend 1 p. de malt; on mélange intimement la farine (10 p.) avec de l'eau (31 parties) de 70 ou 75°, et on l'abandonne pendant plusieurs heures dans des vases couverts. Bientôt la masse, d'abord épaisse, commence à se fluidifier et acquiert alors une saveur sucrée. On étend ensuite de 49 p. d'eau, de manière que le mélange prenne une température de 24 à 26° c., puis on y ajoute de la levûre, et, quand la fermentation est terminée, on soumet le liquide à la distillation.

L'addition d'une eau calcaire ou de la craie, pendant la préparation du moût, augmente le rendement de l'eau-de-vie, en ce qu'elle en empêche l'aigrissement, c'est-à-dire la transformation de l'alcool en vinaigre et la production de l'acide lactique. Comme nous l'avons déjà dit, le mélange de farine de seigle et d'eau de 70 ou 75° donne, sans aucune addition de malt, un liquide très sucré qui entre en fermentation par la levûre.

b. *Par les pommes de terre.* On fait cuire les pommes de terre à la vapeur et on les réduit en bouillie, pendant qu'elles sont encore chaudes, à l'aide de quelque appareil particulier; à cette bouillie on ajoute du malt récemment préparé ou séché à l'air (environ 1/16 du poids des pommes de terre, ou 1/3 ou 1/4 du poids de la fécule y contenue); on mélange intimement, et l'on y ajoute assez d'eau pour que la température du mélange soit à 66 ou 70°. Au bout d'une ou de deux heures, la masse est fluide et sucrée; on la refroidit rapidement (afin de l'empêcher de s'aigrir), on la met en fermentation avec de la levûre, et on la soumet à la distillation.

Dans certaines localités, on ajoute, à la bouillie, de la farine de seigle, on maintient la température à 70°, et l'on procède comme précédemment. L'addition des alcalis, qui saturent les acides, a été trouvée très favorable dans la fabrication de l'eau-de-vie de pommes de terre.

50 kilogrammes de blé donnent, dans les bonnes distilleries, 30,7 litres d'eau-de-vie de 50 0/0.

Digitized by Google

50 kilogr.	de seigle	en donnent	29,4	litres.
— »	d'orge.	—	28,16	—
— »	de pommes de terre	—	11,0	—

Les fruits sucrés, tels que les pommes, les poires, les prunes, les cerises, les baies d'airelle et de sorbier, les groseilles, etc., écrasés avec leurs pepins, délayés dans l'eau, et soumis à la distillation, donnent des eaux-de-vie qui se distinguent par leur saveur.

Le résidu du suc de groseilles fermenté et soumis à la distillation renferme de l'acide citrique et peut être utilisé pour la préparation de cet acide (2800 kilog. de suc ont donné à Tilloy 182 litres d'une eau-de-vie de 20° B., et 21 kilog. d'acide citrique).

Les fruits du marronnier d'Inde, dépouillés des parties astringentes par les lavages et par un traitement à la lessive de cendres, donnent de l'eau-de-vie par une addition de malt.

L'eau-de-vie de pommes de terre renferme de l'hydrate d'oxyde d'amyle (*fuseloel*) qui lui communique une odeur et un goût particuliers, ainsi que des propriétés nuisibles. On éloigne cette huile en plus grande partie en filtrant l'eau-de-vie à travers du charbon de bois blanc en poudre grossière, ajoutant du chlorure de chaux, de l'acide nitrique ou sulfurique, ou bien en la distillant sur de la potasse caustique. Ce qui prouve bien que cette huile est un produit de fermentation, dont la formation peut être évitée, si l'on se place dans les circonstances convenables, c'est qu'on l'observe aussi en grande quantité dans la fermentation des mélasses de betteraves. (Gaultier de Claubry, *Comptes-rendus*, tom. XV, page 171.)

L'eau-de-vie de blé doit son odeur et sa saveur à l'éther d'un acide gras qu'on extrait de la farine de seigle à l'aide de l'alcool bouillant. L'huile brute qu'on extrait de l'eau-de-vie de blé a été examinée par Mulder; cette huile, distillée avec une lessive de potasse, donne un résidu composé d'œnanthate et de margarate de potasse; la partie

Digitized by Google

distillée se compose d'alcool et d'une huile volatile, renfermant 85 carbone, 10,27 hydrogène et 4,67 oxigène. MULDER l'appelle *huile de blé* (oleum siticum, de σίτος).

L'eau-de-vie de vin renferme de l'éther œnanthique; on obtient ce dernier en grande quantité en soumettant à la distillation la lie qui se dépose dans la fermentation du vin.

Panification. — Toutes les farines contenant de la fibrine végétale servent à la panification. On pétrit une partie de la farine avec de l'eau de 27 à 45°, de manière à en faire une pâte mince et homogène, puis on la mélange intimement avec un ferment, et on l'abandonne pendant 4 à 6 heures, et plus longtemps encore, dans un endroit chaud. Bientôt il s'y établit un développement de gaz, la pâte *lève* et devient plus fluide. Pour lui donner ensuite la consistance nécessaire à la cuisson, on la pétrit avec une nouvelle quantité de farine, on en forme des pains, et l'on soumet ceux-ci à une température de 160 à 170°.

Quand on fait la pâte avec de l'eau chaude, la température n'est pas assez élevée pour transformer la fécule de la farine de blé en empois ni pour déterminer la formation du sucre et de la dextrine par l'action de la fibrine végétale. Comme ferment on emploie principalement la levûre de bière, par l'action de laquelle le sucre contenu dans la farine produit de l'alcool et de l'acide carbonique. Ce dernier gonfle la pâte, la remplit de cavités et la rend poreuse. Pendant la cuisson, l'alcool et l'acide carbonique se dégagent et, par l'effet de la température élevée, l'amidon se convertit en partie en un empois sucré et élastique.

L'eau froide ne dissout que fort peu de chose dans le pain de blé; avec l'eau chaude, on obtient un extrait qui se colore en bleu par l'iode.

Quand la farine de blé est abandonnée à l'état humide, hors du contact de l'air, il s'y établit une décomposition, qu'on reconnaît souvent au dégagement d'ammoniaque qui provient uniquement de la fibrine. Si l'on ajoute de la levûre à une pâte préparée avec cette farine, la décomposition en

Digitized by Google

est favorisée ; la pâte devient alors plus fluide, reste onctueuse, et coule pendant la cuisson. On évite cet inconvénient en ajoutant à la farine de l'acide sulfurique très étendu ou de l'alun (1/10 à 1/5 p. c.), sans que cela porte préjudice à la santé du consommateur. Ces additions arrêtent la décomposition de la fibrine végétale ; toutefois, si l'on en met trop, la fermentation en est complétement entravée.

Lorsqu'on met en pâte la farine de seigle avec de l'eau chaude, il se produit du sucre ; le levain en détermine la fermentation spiritueuse ; l'alcool produit se convertit promptement en acide acétique. Si le levain est trop vieux, il renferme de l'acide lactique, et il détermine lui-même la production de cet acide dans la pâte.

Le pain de seigle se dissout en partie dans l'eau froide ; l'extrait se colore légèrement par l'iode en rouge de vin, et renferme une quantité considérable de gomme.

Comme, dans le procédé ordinaire de la panification, on sacrifie, par l'effet même de la fermentation, un certain nombre de parties nutritives, dans le but de donner à la farine la forme qui convient à la mastication et à la digestion, on a songé, particulièrement en Angleterre, à éviter cette perte, en cherchant à produire un pain de bonne qualité sans faire intervenir la fermentation. Ces essais ont complétement réussi. En effet, on prépare en Angleterre d'excellent pain, en ajoutant d'abord à la pâte une certaine quantité de bicarbonate de soude, puis une quantité correspondante d'acide hydrochlorique pur destiné à former du sel marin. A Glasgow, on emploie au même usage de l'alun et du bicarbonate de soude.

La perte en pain occasionnée par la fermentation de la pâte s'élève, d'après Thomson, à 6 1/2 p. c., de telle sorte qu'une quantité donnée de farine qui fournirait 1500 miches de pain fermenté donnerait sans fermentation 1600 miches du même poids. (Thomson.)

Les qualités nutritives de toutes les farines sont en raison directe de la proportion des substances azotées sanguifiables qu'elles renferment. Pour que le pain préparé avec diffé-

Digitized by Google

rentes sortes de farine produise le même effet dans l'économie, il faut en ingérer aussi des quantités différentes; le pain le moins riche en principes azotés doit nécessairement être ingéré en plus grande quantité.

Il est clair, d'après cela, que l'addition des pommes de terre, de la fécule ou de la dextrine à la pâte diminue les qualités nutritives du pain. Il suffit, pour saisir ce fait dans son vrai jour, de se rappeler les proportions d'aliments que les différentes classes animales exigent pour leur entretien. La voracité des animaux est en raison inverse de la quantité de substances sanguifiables qu'ils consomment dans leurs aliments. Une chenille, p. ex., consomme 5 et même 8 fois son poids de la substance ligneuse des arbres, substance qui est si pauvre en albumine végétale ou en principes nutritifs azotés. Comme chez cet insecte, ainsi chez l'homme toutes les matières non azotées qu'il consomme en sus de la quantité assimilable dans l'économie sont rejetées de nouveau par les excréments; il est donc plus rationnel de n'en ingérer pas une très forte quantité, et même la farine la plus riche en principes sanguifiables en renferme encore trop. (Les excréments d'un chien nourri avec du pain de blé renfermaient de la fécule.)

Putréfaction des substances végétales sulfurées et azotées.

La manière dont les graines des céréales se comportent dans la germination démontre que leurs parties sulfuro-azotées éprouvent un changement particulier qui les rend solubles dans les liquides aqueux. Dans cet état soluble, ainsi que pendant la transformation, ces parties subissent une métamorphose qui se communique aux molécules de la fécule. Celle-ci se convertit alors en dextrine, et finalement en sucre.

Des expériences incontestables prouvent que l'action organique qui s'accomplit pendant la germination n'est nullement la condition de la transformation de l'amidon en sucre, ni celle du passage des principes azotés en substances

Digitized by Google

solubles, passage qui détermine précisément cette transformation.

Nous avons déjà fait observer plus haut que, dans beaucoup de localités de la Belgique, on fabrique avec l'orge, le froment, le blé-sarrasin, l'avoine, sans y ajouter de houblon, des boissons spiritueuses (bières blanches) qui se distinguent, par leur saveur sucrée, de toutes les bières proprement dites. Une circonstance fort remarquable dans cette fabrication, c'est que la fermentation s'établit d'elle-même dans le moût, en vertu de l'absence du houblon, tandis que les parties aromatiques du houblon empêchent la fermentation dans les bières brunes. Pour déterminer la fermentation dans les bières blanches, on n'y ajoute donc pas de levûre, et cependant elle s'y achève entièrement comme dans les raisins et dans d'autres sucs végétaux.

Après la fermentation, les bières renferment d'ailleurs encore une quantité considérable de fécule. Quand elles sont mises en bouteilles, la fermentation s'y achève, de manière que l'amidon qu'elles renferment en dissolution finit par disparaître. Si la mise en bouteilles ne se fait pas assez tôt, ces bières s'aigrissent promptement par suite de la formation d'acide lactique. (De Konink.)

Il faut conclure de là que les principes azotés des graines sont capables de prendre peu à peu la même forme où se trouvent les substances azotées par la décomposition desquelles, en présence de l'air, la fermentation est déterminée dans le jus de raisin et dans d'autres sucs végétaux.

Or, comme on peut effectuer par le gluten seul la transformation de l'empois d'amidon en sucre, il en résulte que le corps désigné sous le nom de *diastase* n'est autre chose que du gluten qui se trouve dans l'une de ses périodes de décomposition.

D'après les recherches de Proust (*Annales de chimie et de physique*, tom. V, page 342), 100 parties de farine d'orge renferment :

	Orge non germée.		Orge germée.
Résine jaune.	1	—	1
Gomme.	4	—	15
Sucre.	5	—	15
Gluten.	3	—	1
Amidon formant de l'empois avec l'eau bouillante.	32	—	56
Amidon insoluble dans l'eau bouillante.	55	—	12

D'après les recherches de Saussure, le blé renferme :

	Avant la germination.	Après la germination.	Après un contact de six mois avec l'eau, à l'abri de l'air.
Amidon.	72,72	65,8	61,81
Gluten.	11,75	7,64	0,81
Dextrine	3,46	7,91	1,93
Sucre.	2,44	5,07	10,79
Albumine. . . .	1,43	2,67	8,14
Son.	5,50	5,60	4,07
Acide carbonique, Acide acétique, Alcool.	0,00	0,00	quantités indéderminées.

L'inspection de ce tableau indique que le gluten (la fibrine végétale) passe à l'état soluble par l'effet de la germination, ainsi que par celui du contact de l'eau; cette modification soluble figure, dans la deuxième et la troisième colonne, comme de l'albumine.

De Saussure a décrit sous le nom de *mucine* une substance contenue dans le gluten brut, et qui diffère par plusieurs propriétés de la fibrine, de l'albumine et de la glutine végétales; elle reste en dissolution dans l'eau, à l'état impur, quand on fait bouillir avec l'alcool le gluten récemment extrait de la farine de blé, qu'on mélange la dissolution avec son volume d'eau et qu'on chauffe au bain-marie jusqu'à expulsion complète de l'alcool. Cette solution aqueuse, qui est sans action sur les couleurs végétales, entre promptement

Digitized by Google

en fermentation et présente alors une réaction alcaline. En l'évaporant, on obtient la mucine sous la forme d'une masse transparente, qui donne par la calcination les mêmes produits que les matières animales. Cette mucine se dissout dans une lessive de potasse, et présente alors toutes les propriétés de l'albumine ou de la fibrine végétale ; elle forme environ 1 p. c. du gluten sec, c'est-à-dire 1/9 p. c. de la farine de blé.

L'action sur la fécule des principes contenus dans le gluten brut varie extrêmement, comme on peut penser, en raison de leur solubilité différente dans l'eau. 100 parties d'amidon transformées en empois, après avoir été maintenues au bain-marie pendant 10 heures avec une quantité convenable d'eau à 50 ou 70°, donnent, avec 50 parties de glutine végétale (cette partie du gluten brut qui est soluble dans l'alcool), 6 p. de dextrine et 1 3/4 p. de sucre ; avec 50 p. de mucine (partie de la glutine soluble dans l'eau), 15 p. de dextrine et 22 p. de sucre ; avec 50 p. de gluten brut, 16 1/2 p. de dextrine et 14 1/2 p. de sucre. (De Saussure, *Bibliothèque universelle*, 1833, juillet, pages 200 - 276.)

Putréfaction du gluten humide (fibrine végétale impure). — Le gluten récemment extrait de la farine de blé se gonfle sous l'eau de 10 à 15°, au bout de quelques jours, en développant du gaz ; il dégage alors beaucoup d'acide carbonique, du gaz hydrogène pur non carboné et de l'hydrogène sulfuré ; en même temps il se ramollit, se fluidifie et se laisse tirer en fils. L'eau qui le recouvre s'acidifie beaucoup, et renferme alors de l'oxide caséique, de l'acétate, du phosphate et du caséate d'ammoniaque ; sa couleur devient d'un rouge brun, et enfin noirâtre ; finalement il se dissout dans l'eau en un liquide trouble qui réagit acide, et qui est précipité par le chlore, les acides minéraux, le sublimé corrosif et l'infusion de noix de galle ; les alcalis en dégagent de l'ammoniaque.

100 grammes de gluten récent ont développé, dans les expériences de Saussure, en 5 semaines, 2,807 centimètres

Digitized by Google

cubes de gaz, contenant 3/4 d'acide carbonique et 1/4 d'hydrogène pur. (Voyez plus bas : *Acide caséique* et *Oxide caséique.*)

La caséine végétale se putréfie sous l'eau en répandant une odeur fétide de fromage et en développant de l'hydrogène sulfuré en abondance.

Ferment, lie de vin, levûre de bière. — La lie, c'est-à-dire le dépôt qui se forme dans la fermentation du vin, est grise ou d'un blanc jaunâtre. Examinée au microscope, elle paraît composée de petits globules diaphanes où l'on n'observe ni noyau ni aucun autre indice d'organisation ; quelquefois ces globules sont réunis sous forme de chapelet. Abandonné à lui-même, ce dépôt continue de développer de l'acide carbonique, et finit par entrer en fermentation putride.

Braconnot, qui a examiné la lie d'un vin rouge (*Annal. de chimie et de physique*, tom. XLVII, page 59), a observé que ce dépôt se dissout complétement dans les lessives alcalines, même dans l'eau de chaux, et que les acides l'en reprécipitent à l'état de gelée. Le précipité rougit à peine le tournesol ; mis en contact avec du carbonate de chaux ou de magnésie, il se redissout complétement dans l'eau, et est entièrement précipité de cette solution par les acides.

La lie se divise dans l'eau, sans s'y dissoudre entièrement ; bouillie avec ce liquide, elle se coagule en flocons épais et compactes, se sépare complétement, et perd ainsi sa solubilité dans les lessives alcalines faibles. Ce n'est qu'en la faisant bouillir avec une lessive de potasse concentrée qu'elle s'y dissout de nouveau et reprend ses propriétés primitives.

Dissoute dans une solution faible d'ammoniaque, elle donne par l'évaporation une substance brune, brillante et faible, qui se gonfle dans l'eau comme la gomme de Bassora ; une partie en est soluble dans l'eau ; la partie insoluble forme avec le tannin une combinaison, comme le fait la gélatine ; l'eau de chaux et l'ammoniaque ne dissolvent plus cette partie insoluble.

Digitized by Google

Soumise à la distillation sèche, la lie donne de l'ammoniaque, de l'huile empyreumatique et de l'hydrogène sulfuré. Elle ne se dissout pas dans les acides. A l'état récent, elle est sans action sur le sucre.

Traitée par l'alcool bouillant, la lie (du vin rouge) lui cède une matière cireuse et cristalline, et le liquide se charge d'une matière colorante rouge, ainsi que d'un peu de tannin et d'une matière huileuse.

Par l'incinération, la lie donne 36 p. d'une cendre blanche, dont 25 p. se dissolvent dans l'eau.

100 p. de lie renferment, suivant l'analyse de Braconnot, 20 p. de substance organique, 0,50 d'une matière grasse semblable à la cire, 1,60 d'une huile onctueuse, 6 de phosphate de chaux, 60,75 de tartre, 5,25 de tartrate de chaux, 0,40 de tartrate de magnésie, 2,80 de sulfate et de phosphate de potasse, 2,00 de sable. (Braconnot.)

Il n'y a que peu de temps que la levûre de bière est devenue l'objet de recherches chimiques approfondies, quoiqu'il y ait déjà plusieurs années qu'on en a fait l'étude microscopique. Elle est formée d'un nombre immense de petits globules ronds ou elliptiques, ayant tout-à-fait le caractère de cellules primaires et renfermant quelquefois des noyaux de cellules. Mulder et Schlossberger ont en même temps déterminé la nature des cellules de la levûre. Ce dernier trouve qu'après avoir été purifiées à l'aide de l'eau, de l'alcool et de l'éther, elles donnent, abstraction faite des cendres :

	I.	II.
Carbone. . .	50,05	49,84
Hydrogène . .	6,52	6,70
Azote. . . .	11,84	12,44
Oxigène. . .	31,59	30,02
	100,00	100,00

Les cellules analysées provenaient de l'*Oberhefe*. (Voy. *Introduct.*, t. I.) Après être restées assez longtemps à l'air,

Digitized by Google

sans cependant être entrées en putréfaction, elles contenaient encore 9,1 p. c. d'azote. L'*Unterhefe*, après être resté six jours au contact de l'air, contenait aussi 9,7 p. c. d'azote et 47,9 p. c. de carbone Il est bien prouvé que la levûre contient du soufre, et quelquefois des quantités assez considérables de substances salines, surtout du phosphate de chaux et de magnésie.

Quand on traite les cellules de la levûre de bière par une lessive étendue de potasse caustique, elle se divise en une substance non azotée, qui est presque insoluble dans le menstrue, et en une autre soluble, faisant partie de la série protéique. C'est la matière non azotée qui forme les parois des cellules; en la traitant pendant quelque temps avec l'acide sulfurique sous l'influence de la chaleur, on la transforme en sucre. Sa composition la rapproche de la cellulose; elle renferme :

Carbone. . .	45,45	46,09
Hydrogène . .	6,87	6,60
Oxigène. . .	47,63	48,31
	100,00	100,00

Le noyau des cellules appartient à la série des composés protéiques, toutefois il se distingue des autres corps qui font partie de cette série, par l'extrême facilité avec laquelle il se décompose. C'est lui qui, pendant la fermentation, disparaît peu à peu, de manière qu'il ne reste plus que la substance non azotée et inactive (appelée *hordéine*).

La manière d'agir de la levûre de bière sur le deutoxide et le deutosulfure d'hydrogène est remarquable au plus haut degré; elle décompose l'un et l'autre très rapidement, tandis qu'après avoir été bouillie elle n'exerce plus sur eux aucune espèce d'action. (Schlossberger.)

Contrairement à l'opinion généralement admise, l'acide arsénieux ne détruit pas l'action de la levûre sur le sucre, il ne fait que la ralentir, comme l'a déjà prouvé Quevenne, et comme Schlossberger l'a aussi reconnu.

Digitized by Google

Mulder avance que si l'on fait bouillir dans l'eau la substance azotée contenue dans les cellules de la levûre, elle subit un changement tel, qu'on peut l'envisager comme du suroxide de protéine. D'un autre côté, il a trouvé que la composition de la matière qu'on extrait de la levûre par l'acide acétique et qu'on précipite ensuite par le carbonate d'ammoniaque, avait beaucoup de ressemblance avec celle de l'albumine. Mulder a obtenu les nombres suivants à l'analyse de cette matière :

Carbone . . .	54,35
Hydrogène. . .	7,04
Azote. . . .	16,03
Oxigène . . .	22,58
	100,00

Il ne paraît pas y avoir une bien grande différence entre l'*Oberhefe* et l'*Unterhefe*, tant sous le rapport microscopique que chimique.

Abandonnée à elle-même, la levûre entre bientôt en fermentation putride ; son action sur le sucre est détruite quand on la traite par l'eau bouillante, l'alcool absolu, les sels de mercure, le vinaigre de bois, les huiles essentielles, l'acide sulfureux.

Mise en contact avec le sucre de raisin, la levûre de bière en détermine promptement la décomposition. Le sucre de canne fermente moins rapidement, et se convertit d'abord en sucre de raisin, avant de se décomposer en alcool et en acide carbonique. (H. Rose.)

Une quantité donnée de levûre de bière étant mise en contact successivement avec de nouvelles quantités d'eau sucrée, finit par laisser 10 à 15 p. c. d'un résidu exempt d'azote, brûlant sans répandre l'odeur de la corne, et ayant entièrement perdu la propriété d'exciter la fermentation. Dans les mêmes circonstances, la lie du vin rouge laisse un résidu qui, selon Braconnot, est fort riche en azote; toutefois la lie examinée par ce chimiste contenait du tanhin, c'est-à-dire des combinaisons de ce corps avec les principes

Digitized by Google

azotés du jus de raisin, auxquels on n'a pas encore reconnu positivement la propriété de déterminer la fermentation, et qui, semblables à la gélatine, perdent, en se combinant avec le tannin, la propriété de se putréfier, de manière à rester sans altération dans le résidu, quand la partie de la lie qui excite la fermentation s'est déjà métamorphosée en de nouveaux produits.

La levûre de bière se distingue aussi de la lie (de vin rouge) par sa solubilité dans les acides. (Thomson.)

Oxide caséique, *acide caséique* ou *aposépédine*. — Lorsqu'on abandonne, pendant quelques mois, du gluten humide, recouvert d'eau, jusqu'à ce que le dégagement de gaz, conséquence de la putréfaction, ait complétement cessé, qu'on étend la masse de beaucoup d'eau, qu'après avoir filtré on concentre le liquide à consistance de sirop et qu'on l'abandonne dans un endroit frais, on obtient une masse cristalline, douée d'une saveur et d'une odeur de fromage fort désagréable. Le produit, mélangé avec de l'alcool, s'y dissout en grande partie, en laissant une poudre blanche qu'on obtient pure en lavant à l'alcool, dissolvant dans l'eau, traitant par le charbon animal, et faisant cristalliser ou en précipitant par l'alcool la dissolution concentrée. (Proust, Walter Crum.)

Cette matière, découverte par Proust, et qui a reçu de lui le nom d'*oxide caséique*, se précipite sous la forme de feuillets micacés, d'un blanc éclatant, doux et gras au toucher, que l'eau froide mouille à peine et qui se dissolvent dans l'eau bouillante. La solution saturée et froide renferme, dans 15 parties, 1 partie d'oxide caséique. Cette solution est sans odeur, d'une saveur faible qui rappelle celle de la viande rôtie, et sans action sur les couleurs végétales. Cette substance est peu soluble dans l'alcool froid; elle est insoluble aussi dans l'éther, mais elle se dissout aisément dans les lessives alcalines.

Chauffée dans un courant d'air sur la lame de platine, elle fond et se volatilise en apparence sans décomposition; soumise à la distillation sèche, elle donne de l'ammoniaque

Digitized by Google

et une huile très fétide, tandis qu'elle laisse un résidu de charbon. On n'en connaît pas la composition.

Si l'on ajoute un même volume d'alcool concentré à la solution alcoolique d'où l'oxide caséique s'est déposé, il se sépare un liquide sirupeux qui n'a pas encore été examiné; la solution surnageante renferme de l'acétate et du phosphate d'ammoniaque, ainsi que le sel ammoniacal d'un acide particulier auquel Proust a donné le nom d'*acide caséique*.

Quand on fait bouillir avec un excès de carbonate de plomb le résidu qu'on obtient après l'éloignement de l'alcool, il se dégage du carbonate d'ammoniaque et il se dépose du phosphate de plomb insoluble; le liquide renferme en même temps en dissolution de l'acétate et du caséate de plomb. Ce dernier, traité par l'hydrogène sulfuré, donne un liquide qui, par l'évaporation, fournit l'acide caséique sous la forme d'un sirop doué d'un goût de fromage, à la fois aigre et d'un peu d'amertume.

Sa solution aqueuse est sans action sur le bichlorure de platine, ainsi que sur les sels de chaux, d'étain et de plomb. Dans la solution d'argent, elle occasionne un précipité blanc qui rougit à la lumière; le sublimé corrosif en est également précipité. Avec l'infusion de noix de galle, elle donne un précipité blanc épais.

L'acide caséique est aisément décomposé par l'acide nitrique; il se produit une quantité abondante d'acide oxalique, de l'acide benzoïque (?), et finalement de l'acide nitropricrique. (Proust fait observer qu'il s'y produit aussi de l'oxalate de chaux, ce qui dénote dans l'acide la présence d'une certaine quantité de chaux.)

Chauffé à l'état sec, il se décompose, et fournit les produits de la décomposition des matières animales.

Cet acide d'ailleurs a besoin d'être soumis à un nouvel examen, avant qu'on puisse le considérer comme un corps unique et particulier. (Voyez aussi les produits de décomposition du caséum.)

Digitized by Google

PRINCIPES SULFURÉS ET AZOTÉS

DE L'ÉCONOMIE ANIMALE.

Les substances qui constituent le corps des animaux et qui renferment du soufre et de l'azote se rencontrent particulièrement dans le sang, la chair musculaire et le lait.

Les parties essentielles du sang sont l'*albumine* et la *fibrine* animales ; le lait contient de la *caséine* animale.

Outre ces substances il faut encore compter parmi les principes animaux sulfurés, la *chondrine* (le cartilage), le *mucus* de la bile, et la *corne*.

ALBUMINE ANIMALE.

L'albumine animale n'est qu'imparfaitement connue à l'état de pureté ; les propriétés qu'on lui attribue se rapportent à sa manière d'être dans le sérum du sang et dans le blanc d'œuf.

Suivant P. Denis, on peut considérer comme de l'albumine très pure celle qu'on obtient en neutralisant exactement du sérum ou du blanc d'œuf par de l'acide acétique et étendant de beaucoup d'eau ; elle se sépare alors sous la forme de flocons diaphanes, grenus et gélatineux qui, lavés à l'eau froide, prennent l'aspect de l'empois, et sont d'ailleurs exempts d'acide et de sels solubles.

Albumine du sérum. — Le sérum du sang étant évaporé à une douce chaleur, laisse une masse diaphane, dure et friable qui se redissout de nouveau et d'une manière complète par la digestion dans l'eau. Réduite en poudre et lavée avec de l'eau sur un filtre, cette masse laisse un résidu

Digitized by Google

gélatineux qui possède toutes les propriétés de l'albumine précipitée par l'acide acétique. Les deux produits sont très peu solubles dans l'eau pure; mais ils se dissolvent aisément dans les lessives alcalines les plus faibles et dans tous les sels à base alcaline, surtout dans le nitrate et dans le sulfate de soude.

Albumine du blanc d'œuf. — Le blanc des œufs de poule se compose de cellules minces, larges et transparentes, renfermant un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, d'une réaction assez fortement alcaline, et qui porte le nom de *blanc d'œuf*. Battu avec beaucoup d'eau et abandonné ensuite au repos, le blanc d'œuf dépose toutes les cellules sous la forme de pellicules minces et transparentes. Une semblable séparation s'effectue dans le blanc d'œuf par l'effet prolongé d'un grand froid *.

Le blanc d'œuf desséché à une douce chaleur est jaunâtre, diaphane, brillant, friable, sans odeur ni saveur. En contact avec l'eau froide, il revient à son état primitif en se changeant en un liquide visqueux. Par l'incinération il donne 6 ou 7 p. c. de sels, composés de sel marin, de carbonate de soude, de phosphate de soude, de sulfate de soude et de phosphate de chaux.

Chauffé à feu nu, le blanc d'œuf se boursoufle en répandant une odeur de plumes brûlées; il noircit, s'enflamme, et laisse un charbon difficile à incinérer.

Le blanc d'œuf (de canard) séché dans le vide cède à l'alcool (de 0,821 densité) de la soude, du sel marin, et de la matière grasse (2,2 p. c. de son poids.) L'alcool dissout de même des sels dans le sérum du sang desséché; dans les deux cas, le résidu n'est plus soluble dans l'eau, mais il forme avec elle une masse gélatineuse et tenace, qui se dissout aisément dans les sels à base alcaline.

Par l'action de la chaleur, l'albumine éprouve un changement très remarquable dans les propriétés qu'elle possède

* Les pellicules blanches qui se séparent dans ces circonstances sont, suivant Couerbe, exemptes d'azote (?), friables, insolubles dans l'eau bouillante. Couerbe les a désignées sous le nom d'*ooninc*.

Digitized by Google

à l'état de blanc d'œuf ou de sérum. Chauffée seule ou après avoir été étendue d'eau, elle se prend entre 63 et 73° en une masse solide, blanche et élastique qui jaunit par la dessiccation, en devenant cassante et diaphane comme la corne.

Lorsque les solutions d'albumine sont fort diluées, elles se troublent par l'ébullition, sans se coaguler ; mais si on éloigne alors l'eau par l'évaporation, l'albumine coagulée se sépare sous la forme de flocons ou de pellicules.

Deux quantités égales du même blanc d'œuf, dont l'une a été desséchée à la température ordinaire sur de l'acide sulfurique, et l'autre après avoir été coagulée, donnent le même résidu. (Chevreul.)

Le blanc d'œuf coagulé et sec prend de nouveau dans l'eau sa consistance molle, élastique et opaque. (Une partie de blanc d'œuf coagulé et sec absorbe, au sein de l'eau, dans l'espace de 4 jours, 5 parties de ce liquide ; le blanc d'œuf de canard, desséché dans le vide, à l'état frais, laisse 13,65 de résidu solide.) (Chevreul.)

Le blanc d'œuf coagulé est insoluble dans l'eau froide ; il se dissout en partie dans l'eau chaude par une ébullition prolongée. Si on le renferme dans un tube de verre fort et qu'on le chauffe à 150°, il se produit une solution limpide qui ne se prend pas en gelée par le refroidissement. (L. Gmelin, Woehler.)

L'albumine du sérum et du blanc d'œuf offre des réactions particulières en présence d'autres corps.

En contact avec l'oxigène, elle n'altère pas sensiblement le volume de ce gaz dans l'espace de 24 heures ; mais en présence de la potasse le gaz est absorbé.

Le chlore gazeux ou en dissolution aqueuse y occasionne un coagulum blanc.

Le sérum et le blanc d'œuf absorbent une quantité considérable d'acide carbonique. En ajoutant avec précaution de l'acide acétique, nitrique, sulfurique, etc., au sérum ou au blanc d'œuf étendu d'eau et privé de la substance cellulaire à l'aide du filtre, on peut en faire disparaître la réaction alcaline, sans l'altérer. Si l'on mélange le liquide avec beau-

Digitized by Google

coup d'eau, il se produit un précipité diaphane et gélatineux, qui, lavé à l'eau pure, est exempt d'acide et de sels solubles; il est aisément soluble dans l'acide acétique et phosphorique, ainsi que dans les lessives alcalines les plus faibles; de même il se dissout dans les solutions des sels à base d'alcali, particulièrement dans le nitrate et le sulfate de soude. Par l'ébullition avec de l'eau, il perd cette dernière propriété.

P. Denis considère ce précipité comme de l'albumine pure qui doit sa solubilité dans l'eau à la présence de la soude et des sels à base d'alcali, contenus dans le sérum et dans le blanc d'œuf. La dissolution de ce précipité dans l'eau salpêtrée se coagule par l'ébullition en une masse compacte.

Le sérum et le blanc d'œuf, étendus d'eau et filtrés, peuvent être mélangés avec l'acide sulfurique dilué, jusqu'à l'apparition d'une réaction acide, sans que le liquide se trouble. La solution sulfurique étant évaporée dans le vide, donne une masse d'un jaune citron pâle qui se dissout en laissant un résidu visqueux, contenant de l'acide sulfurique. Cette solution se coagule à 65°; elle est précipitée par l'alcool, ainsi que par un excès d'acide sulfurique, et même par l'acide acétique. Le précipité qu'on obtient alors renferme de l'albumine en combinaison chimique avec de l'acide sulfurique.

Par l'addition d'un excès d'acide sulfurique à des liquides contenant de l'albumine, celle-ci se précipite toujours sous la forme d'une semblable combinaison sulfurique (Berzélius); l'acide peut en être séparé à l'aide du carbonate d'ammoniaque.

Suivant Hruschauer, il se produit immédiatement une coagulation par le mélange d'acide sulfurique concentré avec le blanc d'œuf ou le sérum, et cette coagulation proviendrait en partie du dégagement de chaleur occasionné par la mixtion de l'acide sulfurique et de l'eau. Quand on mélange le blanc d'œuf ou le sérum avec de l'eau (une ou deux fois son volume), il ne se produit point de précipité par l'addition, à froid, de l'acide sulfurique dilué (1 p. d'acide pour 2 à 4 p. d'eau), même par l'emploi d'un grand

Digitized by Google

excès d'acide; il ne s'effectue une précipitation qu'au bout de quelques heures; on obtient alors un précipité blanc et floconneux auquel on peut enlever l'acide par des lavages prolongés, sans qu'il diminue sensiblement de volume. D'après cela, l'existence d'une combinaison d'albumine et d'acide sulfurique devient fort problématique.

Lorsqu'on précipite par l'acide hydrochlorique le sérum ou le blanc d'œuf, il se produit un coagulum blanc et épais, qui se dissout complétement quand on le lave à l'eau pure. L'addition d'un acide à cette solution détermine une nouvelle précipitation; si on la mélange avec du carbonate d'ammoniaque, il se produit un précipité gélatineux qui, lavé avec de l'eau, devient exempt d'acide hydrochlorique. Traité à l'état sec par de l'éther, ce précipité lui cède une matière grasse. (Berzélius.)

L'acide nitrique se comporte comme l'acide hydrochlorique. Le précipité blanc que le premier acide détermine acquiert par les lavages une consistance visqueuse comme celle de l'empois; l'addition d'un excès d'acide nitrique précipite des eaux de lavage limpides des flocons blancs et gélatineux qui jaunissent par un contact prolongé avec l'acide. Le précipité formé d'abord par l'acide nitrique se dissout dans l'acide acétique.

La précipitation du sérum et du blanc d'œuf par l'acide hydrochlorique ou nitrique paraît faire éprouver à l'albumine une modification; dans tous les cas, l'effet de ces deux acides diffère de celui de l'acide sulfurique. (Hruschauer.)

L'acide acétique et l'acide phosphorique ajoutés en excès à une solution d'albumine n'occasionnent pas de précipité; la solution acétique ne se coagule pas par l'ébullition. (Berzélius.)

Les solutions étendues de potasse et de soude se mélangent en toutes proportions avec le blanc d'œuf et le sérum. Ces mélanges ne se coagulent point par l'ébullition; par l'évaporation, elles se couvrent à la surface d'un pellicule assez ferme qui se renouvelle tant qu'il y a encore de l'albumine dans la dissolution.

Digitized by Google

La potasse et la soude concentrées déterminent donc la coagulation du blanc d'œuf, parce qu'elles s'emparent de l'eau ; toutefois quand on chauffe légèrement, la dissolution est complète ; par l'ébullition la masse se décompose (voyez plus bas). L'eau de chaux et celle de baryte se mélangent avec l'albumine diluée sans la troubler.

Le blanc d'œuf et l'albumine, en raison de l'alcali libre qu'ils renferment, donnent, avec l'alun, les sels de plomb, de fer, de cuivre, de mercure et d'argent, des précipités, qui, lavés avec l'eau, laissent des combinaisons d'albumine et d'oxides métalliques. Si l'on enlève l'alcali libre par l'acide acétique, les sels de cuivre et de plomb ne précipitent ni le sérum ni le blanc d'œuf. Un excès de sel ou d'albumine dissout ordinairement le précipité ; celui-ci se dissout aussi dans les alcalis caustiques, dans les sels neutres à base d'alcali, dans l'iodure de potassium, dans le phosphate de soude, le cyano-ferrure de potassium et les acides étendus.

Le bichlorure de mercure accuse encore la présence de l'albumine par la formation d'un précipité blanc dans un liquide qui n'en renferme que 1/2000. (Le blanc d'œuf, le lait, etc., servent d'antidote dans les empoisonnements par le mercure.)

Toutes les solutions acides de l'albumine sont précipitées par la teinture de noix de galle et par le cyano-ferrure de potassium.

L'infusion de noix de galle précipite le blanc d'œuf et le sérum en flocons jaune brunâtre, cohérents et poisseux. Une solution de créosote y occasionne aussi un précipité abondant.

L'alcool produit dans le sérum et le blanc d'œuf un coagulum abondant qui ne se dissout pas dans l'eau pure.

L'éther exempt d'alcool épaissit le blanc d'œuf en une gelée épaisse ; l'essence de térébenthine produit le même effet. Le sérum ne se coagule point par l'éther.

L'albumine non coagulée, bouillie avec de l'alcool auquel on ajoute un peu de potasse, se dissout en plus grande

Digitized by Google

partie. Par le refroidissement, il s'en sépare des flocons qui se redissolvent dans l'eau et l'alcool (Scherer.)

Manière d'être de l'albumine bouillie. — On ne connaît pas l'état de l'albumine dans les précipités qui viennent d'être décrits; cet état n'est probablement pas le même que celui où se trouve l'albumine chauffée seule ou bouillie avec de l'eau.

Cette coagulation par la chaleur s'effectue dans le vide, sans dégagement de gaz et sans que la substance augmente ni diminue de volume. (Les œufs récemment pondus ou ceux qu'on a, immédiatement après, recouverts d'une couche d'huile ne se coagulent, dit-on, par la chaleur que d'une manière incomplète.)

Le blanc d'œuf épuisé par l'eau bouillante donne une cendre qui ne renferme pas de sels alcalins solubles; il n'y a que du phosphate et du sulfate de chaux.

Le blanc d'œuf bouilli se dissout dans les acides minéraux dilués, puis dans l'acide hydrochlorique, entre 70 et 80°, en peu de jours, en laissant quelques flocons blancs. Si l'acide hydrochlorique a été mis d'abord en digestion avec la muqueuse de la caillette d'un veau, il acquiert la propriété de dissoudre le blanc d'œuf bouilli à 30 ou 40° dans l'espace de 8 à 12 heures.

La dissolution dans l'acide hydrochlorique concentré se colore au bout de quelque temps en beau bleu, quelquefois en pourpre.

Le blanc d'œuf se dissout aisément dans une lessive faible de potasse; la solution, sursaturée par de l'acide sulfurique, donne un précipité blanc, exempt d'acide sulfurique.

Quand on fait bouillir une solution alcaline concentrée de blanc d'œuf, il s'effectue une décomposition; le liquide se charge de sulfure de potassium; les sels de plomb y déterminent alors la formation d'un précipité noir de sulfure de plomb; les acides en développent de l'hydrogène sulfuré; et quand on sature exactement, ils séparent un précipité gélatineux qui se redissout dans un excès d'acide.

Digitized by Google

Le blanc d'œuf bouilli se dissout aussi dans l'eau de chaux. (Schéele.)

Abandonnés au contact de l'air, le sérum et le blanc d'œuf se putréfient assez promptement. Entre autres produits qui n'ont pas été examinés, il se produit du sulfure d'ammonium. Sous l'eau, le blanc d'œuf résiste longtemps à la putréfaction.

FIBRINE ANIMALE.

La fibrine animale a été particulièrement examinée par Fourcroy et Vauquelin, Berzélius, etc.; elle entre dans la composition du sang, de la lymphe et du chyle, et forme la partie essentielle des muscles.

Lorsqu'on fouette du sang pendant qu'il se coagule, au sortir du vaisseau, la fibrine s'attache à la verge sous la forme de filaments blancs, épais, gonflés et élastiques; on la purifie de matière colorante en la pétrissant dans l'eau qu'on renouvelle fréquemment.

On peut aussi extraire la fibrine du caillot du sang en enfermant celui-ci dans un linge et en le pétrissant pendant qu'on y dirige un filet d'eau pure, jusqu'à ce que ce liquide s'écoule limpide et incolore. Pour compléter la purification de la fibrine, on la met en digestion avec de l'alcool et de l'éther, qui en extraient les matières grasses.

A l'état sec, la fibrine constitue une masse très coriace, dure, cornée, diaphane, jaunâtre ou grise, sans odeur ni saveur; elle fond à une température élevée, exhale alors l'odeur de la corne brûlée, et laisse un charbon azoté difficile à incinérer. Elle donne par une combustion complète 0,77 à 2,5 p. c. de cendres, renfermant du phosphate de magnésie et du phosphate de chaux.

La fibrine encore humide, récemment extraite du sang artériel de vache, perd dans le vide 80,65 p. c. d'eau; celle du sang veineux, 78,95. (Chevreul.)

Remise au contact de l'eau, la fibrine sèche en absorbe trois fois son poids, sans toutefois reprendre entièrement son aspect primitif. Dans l'eau bouillante, la fibrine se con-

Digitized by Google

tracte et perd son élasticité en devenant molle et friable; elle se dissout en grande partie par une ébullition prolongée. La dissolution présente le goût du bouillon; elle se dessèche en une masse cassante, jaunâtre, transparente, et soluble dans l'eau.

Lorsqu'on abandonne la fibrine humide dans une éprouvette remplie d'oxigène et placée sur le mercure, elle absorbe 1/10 du volume du gaz, et exhale de l'acide carbonique. Si l'on abandonne la fibrine (de sang veineux) après l'avoir recouverte d'eau, le mélange devient visqueux au bout de quelques jours et acquiert l'odeur du vieux fromage; il se produit des sels ammoniacaux; le mélange se liquéfie peu à peu, et se coagule alors comme du sérum, si on l'échauffe, de même que si l'on y ajoute du sublimé corrosif ou de l'alcool.

Cent grammes de fibrine humide, recouverte, sur un entonnoir, d'eau qu'on a soin de renouveler tous les deux ou trois jours, disparaissent complétement au bout de quelques mois, en ne laissant sur le papier qu'une couche brune que l'on n'en peut détacher. (Gay-Lussac, *Annal. de Chim. et de Phys.*, t. IV, p. 71.)

Un morceau de chair musculaire de bœuf, ainsi que de foie, s'est comporté de la même manière, avec la différence toutefois que les matières grasses contenues dans ces parties sont restées sur le filtre.

La fibrine récemment extraite du sang veineux se dissout, à une douce chaleur, dans l'acétate de soude et dans le sel ammoniac (Berthollet); elle se dissout aussi à 40 ou 50° dans une solution de salpêtre saturée à froid. Les solutions se coagulent par l'ébullition, et sont précipitées par l'alcool et le sublimé corrosif, ainsi que par l'acide acétique; elles présentent conséquemment les propriétés de celles de l'albumine et de la caséine.

On peut également dissoudre la fibrine musculaire à l'aide d'une solution de salpêtre. Cette propriété manque à la fibrine artérielle, ainsi qu'à celle de la fibrine provenant du sang dans les maladies inflammatoires.

Digitized by Google

Par l'exposition à l'air et par le traitement à l'eau bouillante, la fibrine veineuse perd aussi la propriété de se dissoudre dans l'eau salpêtrée.

Avec les alcalis et les acides, la fibrine se comporte comme l'albumine.

Au contact de l'eau oxigénée, la fibrine fraîche en détermine la décomposition, en occasionnant un vif dégagement d'oxigène; après avoir été bouillie ou traitée par l'alcool, la fibrine ne présente plus cette propriété.

CASÉINE ANIMALE.

La caséine animale se rencontre particulièrement dans le lait des mammifères, et constitue dans ce liquide la partie sulfuro-azotée qui est employée à la formation du sang, dans l'acte de la nutrition.

On ne la connaît pas à l'état de pureté; on ne l'a étudiée qu'en combinaison avec les bases ou les acides, pour lesquels elle présente une affinité très prononcée. Les contradictions qu'on trouve dans les indications des différents auteurs qui ont écrit sur ce corps, s'expliquent par la diversité des combinaisons obtenues avec lui, et considérées par erreur comme de la caséine pure.

A l'état de pureté, la caséine est insoluble dans l'eau; dans le lait, elle est maintenue en dissolution à l'aide de la potasse, qui communique à ce liquide une réaction légèrement alcaline.

Quand on neutralise avec précaution du lait écrémé par un acide quelconque, de manière à ne saturer que l'alcali, il ne se produit point de coagulation; mais si l'on fait bouillir, la caséine se sépare à l'état de flocons blancs et agglomérés. Quand on emploie un excès d'acide oxalique ou tartrique, le précipité se redissout; il est très peu soluble dans les acides minéraux, dilués ou moyennement concentrés, ce qui fait aussi que l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique précipitent la solution de la caséine dans les acides organiques.

Digitized by Google

L'acide acétique occasionne dans le lait étendu d'eau un précipité qui disparaît par un excès d'acide.

L'acide phosphorique étendu ne coagule pas le lait, mais la coagulation s'effectue dès qu'on ajoute au lait bouillant quelques gouttes d'acide phosphorique moyennement concentré.

Le coagulum occasionné dans le lait par un excès d'acide sulfurique renferme en combinaison chimique une certaine quantité de cet acide qu'on enlève par les lavages. Ce coagulum se dissout aisément et avec effervescence dans les carbonates alcalins, et peut en être précipité de nouveau par l'acide sulfurique dilué.

Le précipité qu'on obtient en neutralisant le lait à chaud par de l'acide sulfurique ne réagit point acide; après avoir été lavé à l'eau bouillante, desséché et brûlé, il laisse une cendre alcaline contenant de la chaux, du sulfate et du phosphate de chaux.

Si l'on dissout le sulfate de caséine à plusieurs reprises dans un liquide alcalin, qu'on l'en précipite à chaud par de l'acide sulfurique étendu et qu'on le lave bien à l'eau bouillante, on parvient finalement à obtenir un sulfate de caséine qui ne laisse plus de cendres par la combustion.

Le sulfate de caséine est peu soluble dans l'eau froide; il se dissout assez bien dans l'eau bouillante. La dissolution chaude réagit acide, comme nous l'avons déjà fait remarquer, et donne, par une addition de carbonate de potasse faite avec soin, un coagulum abondant de caséine qui se redissout complétement dans un léger excès d'alcali. Ce phénomène ne devrait pas se présenter, si la caséine, comme on l'admet généralement, était, à l'état de pureté, soluble dans l'eau.

Si l'on ajoute de l'eau de baryte par petites portions à du sulfate de caséine, jusqu'à disparition de toute réaction acide, on obtient un résidu insoluble dans l'eau. En mettant du sulfate de caséine, à la température ordinaire, en digestion avec de l'eau et du carbonate de baryte, on obtient une dissolution de caséine qui, évaporée à siccité, donne une

Digitized by Google

masse, renfermant après la combustion 20,21 p. c. de carbonate de baryte. (Vogel.)

Ce procédé ne donne donc pas de la caséine pure. Si l'on mélange du lait écrémé avec son volume d'alcool, il se produit un épais précipité blanc qui donne une cendre tenace et alcaline. Bouilli à l'état humide avec de l'alcool, ce précipité s'y dissout en quantité considérable et s'en sépare en partie par le refroidissement; les flocons se composent d'une combinaison de caséine très riche en alcali; ils se dissolvent dans l'eau pure. (Scherer.)

La dissolution alcoolique de la caséine donne, par l'acide acétique, un précipité qui disparaît par un excès d'acide. Toutes les solutions alcooliques de la caséine donnent par l'évaporation et la combustion une cendre alcaline. (Scherer.)

Quand on épuise par l'alcool le coagulum produit par l'alcool dans le lait, qu'on le lave à l'éther et à l'eau, on obtient la plus grande partie de la caséine comme résidu, et elle se présente alors à l'état sec comme une masse blanche, opaque, dure, inodore, insipide, insoluble dans l'eau. Cette masse ne peut pas être considérée comme de la caséine pure, car elle laisse 10 p. c. d'une cendre composée en majeure partie de phosphate de chaux. (Scherer.) Dans l'ammoniaque caustique, cette masse se gonfle comme de la gomme adraganthe, et produit une gelée qui se dissout complétement dans une plus grande quantité d'eau. Elle se dissout aussi avec facilité dans les alcalis fixes, caustiques et carbonatés.

On admet ordinairement que le carbonate de potasse qu'on obtient par l'incinération du petit-lait est renfermé dans le lait à l'état de lactate : cependant on ne trouve point d'acide lactique dans le lait frais. On peut même mélanger le lait avec beaucoup d'acide sulfurique ou hydrochlorique sans qu'il prenne de réaction acide. Si la caséine pure était soluble dans l'eau, et que l'alcali fût, dans le lait, combiné avec de l'acide lactique, chaque goutte de l'acide minéral devrait mettre en liberté une proportion équivalente d'acide lactique. (Haidlen.)

Digitized by Google

Caséine animale soluble. — Braconnot désigne sous ce nom une combinaison de caséine avec la potasse qui s'obtient en chauffant à l'ébullition du sulfate de caséine, et ajoutant goutte à goutte du carbonate de potasse, jusqu'à ce que le tout se soit dissous en un liquide visqueux, rendu trouble par la présence de quelque matière grasse. On y ajoute de l'alcool jusqu'à ce qu'il se forme un léger précipité, et on l'abandonne ensuite au repos de manière qu'elle s'éclaircisse. On sépare le dépôt à l'aide du filtre, et on évapore à siccité le liquide filtré.

La masse desséchée représente la caséine soluble; elle est d'une réaction légèrement acide, est solide, dure, inaltérable à l'air, transparente et entièrement semblable à la gomme arabique. Elle se dissout dans l'eau froide et dans l'eau bouillante en donnant un liquide visqueux, qui se recouvre, pendant l'évaporation, d'une pellicule, laquelle se renouvelle à chaque fois qu'on l'enlève. (Braconnot.)

Les acides se comportent avec la solution de la caséine comme avec le lait, à l'exception cependant de l'acide phosphorique, qui n'y occasionne point de coagulation. (Braconnot.) Les précipités formés par les acides se dissolvent dans les acétates à base d'alcali.

Tous les sels terreux et métalliques, ceux à base de magnésie et d'oxide d'étain séparent la caséine de la dissolution de la caséine soluble, en se combinant avec elle. Les sels de chaux, de baryte et d'autres sels terreux se comportent d'une manière semblable.

Lorsqu'on ajoute une solution de sulfate de chaux à une solution de caséine, et qu'on porte à l'ébullition, toute la caséine soluble se sépare à l'état d'un coagulum insoluble.

Le carbonate de chaux et le sulfate de baryte, chauffés et évaporés avec une solution de caséine, donnent une combinaison insoluble. (Braconnot.)

L'alcool n'a point d'action sur la caséine soluble; elle se dissout toutefois dans l'alcool faible. (Braconnot.)

L'addition du sucre ou de sels solubles à base d'alcali détermine une séparation, comme avec les savons; la caséine

Digitized by Google

se précipite alors à l'état d'une masse grenue qui se redissout dans l'eau pure.

Chauffée avec de la gomme, la caséine soluble perd entièrement sa solubilité. Braconnot attribue cette circonstance aux sels calcaires qui sont renfermés dans la gomme.

LAIT.

Lorsqu'on évapore le lait à chaud et au contact de l'air, il se recouvre d'une pellicule blanche, qui se renouvelle chaque fois qu'on l'enlève. Ce phénomène ne s'observe point dans un gaz exempt d'oxigène. (Scherer.) Cette pellicule, dépouillée des matières grasses à l'aide de l'éther et de l'alcool, constitue une masse blanche et friable, insoluble dans l'eau froide et dans l'eau chaude; elle donne des cendres renfermant de la chaux et du phosphate calcaire.

Quand on évapore le lait dans le vide, et qu'on lave le résidu avec un mélange d'éther et d'alcool, le beurre s'y dissout; en le traitant ensuite par de l'eau froide, on dissout les sels et le sucre de lait, de manière à laisser en définitive la caséine à l'état insoluble. Voilà le procédé qu'on emploie ordinairement pour analyser le lait.

Lorsque le lait se trouve abandonné au contact de l'air, la caséine qu'il renferme en dissolution éprouve de la part de l'oxigène une altération qui, à la température ordinaire, se communique au sucre renfermé dans le lait. Au bout de 24 heures ou de quelques jours, le lait se coagule, sans développer sensiblement de gaz, en une masse gélatineuse, blanche et tremblotante, qui se contracte par la chaleur en flocons blancs et épais, suspendus dans un liquide jaunâtre qu'on appelle le petit-lait. Quand le lait s'altère ainsi, on observe un moment où il se maintient entièrement liquide à la température ordinaire et n'offre encore aucun indice apparent de décomposition; mais il se coagule immédiatement dès qu'on le porte à l'ébullition. Si l'altération est plus avancée, il se coagule à une douce chaleur, et présente alors une réaction acide. (Scherer.) Ce phénomène est

Digitized by Google

évidemment dans un rapport intime avec la proportion d'acide lactique formé par le sucre de lait aux différentes époques de décomposition et la coagulation dépend elle-même de la présence de ce sucre.

La réaction acide du petit-lait augmente dans des vases ouverts par suite de la décomposition continue qu'exerce la caséine mise en liberté sur le sucre qui se trouve encore en présence, jusqu'à disparition complète de ce dernier. Si l'on sature l'acide lactique libre par du carbonate de soude, et qu'on y mélange une nouvelle portion de sucre de lait, il se produit une nouvelle quantité d'acide lactique correspondant à la proportion de sucre ajouté. De sorte que par des additions successives de soude et de sucre, on peut transformer ce dernier corps en acide lactique, tant que le mélange renferme encore de la caséine dans un état de décomposition. (Frémy.)

Le coagulum produit par l'aigrissement du lait donne 2 pour 100 de cendres non alcalines. (Scherer.)

On peut empêcher le lait de s'aigrir en y ajoutant des carbonates alcalins; l'aigrissement est aussi retardé par l'addition d'autres sels à base d'alcali.

Lorsqu'on échauffe du lait récemment tiré du pis dans un vase bien clos, et maintenu dans l'eau bouillante jusqu'à ce que le lait en ait pris la température, ce liquide se conserve sans altération pendant un temps illimité. Mais dès qu'on ouvre le vase, c'est-à-dire que dès qu'on y fait arriver de l'air, on voit s'accomplir les phénomènes précédents. Ce qui prouve bien que la coagulation du lait est la conséquence de la formation de l'acide lactique par le sucre de lait, c'est que les matières animales qui sont capables, pendant qu'elles s'altèrent, de transformer le sucre de lait en acide lactique, accélèrent à un haut degré la coagulation du lait frais. Ce phénomène s'effectue surtout d'une manière rapide par la muqueuse de l'estomac des jeunes veaux, ou plutôt par la matière soluble (*présure*) qui se produit par la décomposition de cette membrane au contact de l'eau.

Lorsqu'on abandonne au contact de l'eau, pendant 10 heures

Digitized by Google

ou plus longtemps, un morceau de muqueuse fraiche ou salée, et qu'on mêle à ce liquide deux mille fois son volume de lait frais et chaud, celui-ci se coagule entièrement dans l'espace d'une heure ou deux en une gelée tremblotante, sans dégagement de gaz. Cette propriété est mise à profit dans la fabrication de fromage. Quand on agite avec précaution la masse coagulée, les caillots se réunissent en flocons épais dépourvus de réaction acide, et nageant dans une liqueur qui n'est ni acide ni alcaline. Cette dernière, dépouillée du coagulum d'une manière complète et aussi rapidement que possible, donne, par l'évaporation, des cristaux de sucre de lait non altéré. Si le sucre reste pendant longtemps en contact avec le fromage, il finit par se convertir en acide lactique.

La caséine soluble de Braconnot n'est point coagulée dans les mêmes circonstances par la muqueuse de la caillette.

Lorsqu'on chauffe à l'ébullition du petit-lait, doux ou aigre, il se produit une nouvelle coagulation, faible, il est vrai, par l'effet de la séparation de flocons blancs dont les propriétés sont identiques avec celles de l'albumine animale.

Le poids du fromage sec est à celui de l'albumine du petit-lait comme 100 : 16 ou 18. (Scherer.)

Si le lait caillé spontanément est abandonné à lui-même dans un vase clos à la température ordinaire, ou mieux encore à la température de 24 ou 30°, il s'y établit un dégagement de gaz très vif : une partie du sucre de lait se convertit alors en sucre de raisin, lequel, par l'action du fromage en décomposition, se décompose en alcool et acide carbonique. A la distillation, on obtient alors un alcool chargé d'ammoniaque et qui présente l'odeur de l'acide butyrique.

Le lait fermenté, étant abandonné pendant quelque temps à l'air, donne un vinaigre faible qu'on peut avoir fort en y ajoutant de l'alcool et en continuant d'abandonner le mélange à l'air.

Quand le sucre est mis en fermentation avec du fromage à une température un peu élevée, il se développe de l'hydrogène et de l'acide carbonique, et l'on obtient de l'acide buty-

Digitized by Google

rique en abondance. (Pelouze et Gélis.) (Voyez les additions à la fin du volume.)

Lorsque la caséine éprouve la combustion lente dans des vases découverts, le sucre de lait qui se trouve en contact avec elle se convertit en acide lactique; mais quand la caséine éprouve la fermentation putride, le sucre de lait subit les mêmes métamorphoses que le sucre de canne. Dans un autre mode de décomposition, qu'on n'a pas encore examiné jusqu'à présent, le lait acquiert une consistance visqueuse, et se laisse alors tirer en longs fils.

Outre la caséine, le lait renferme du sucre de lait, de la matière grasse (beurre) et des sels. Parmi les parties minérales, celles qui ne manquent jamais dans le lait de vache sont la potasse et le phosphate de chaux; le lait de femme est plus riche en alcali, et notamment en soude.

Berzélius a trouvé dans le lait de vache du chlorure de potassium, du phosphate à base d'alcali, du phosphate de chaux, de la chaux libre, de la magnésie, ainsi que des traces d'oxide de fer. Comme on retrouve dans le lait des animaux et de l'homme un grand nombre de sels qui ont été ingérés par la nourriture, tels que le carbonate de soude, l'iodure de potassium, le sel marin, etc., il faut, quand on analyse le lait, avoir égard à la nature des sels contenus dans les aliments dont l'animal s'est nourri. (Péligot.)

Suivant les recherches de Haidlen, 100 p. du lait de deux vaches contenaient :

	I	II
Phosphate de chaux. . . .	0,231	0,344
— de magnésie. . .	0,042	0,064
— de fer.	0,007	0,097
Chlorure de potassium. . .	0,144	0,183
Chlorure de sodium. . . .	0,024	0,034
Soude.	0,042	0,045
	0,490	0,767

Comme la caséine renferme une quantité de soufre assez considérable, on trouve toujours dans les cendres du lait

Digitized by

une certaine proportion de sulfate qui manque d'ailleurs dans le lait de vache. (Berzélius.)

Les analyses qui ont été faites sur le lait jusqu'à présent ne rendent pas compte de la quantité des matières solides qui sont sécrétées par les mamelles des animaux. La proportion de l'eau contenue dans le lait varie suivant la nourriture et suivant l'état de mouvement ou de travail dans lequel l'animal se trouve pour se procurer sa nourriture.

Une vache nourrie à l'étable donne plus de lait que si elle est tenue au vert, mais ce lait est plus aqueux et contient moins de matières solides.

Quant aux proportions relatives de sucre de lait, de beurre et de caséine, elles sont également fort variables. Un mouvement soutenu, en même temps qu'il modifie les proportions de l'eau, influe sur les quantités relatives du beurre et du caséum. Le régime exerce aussi une influence sur la composition du lait; une nourriture azotée donne un lait plus riche en azote, tandis que les aliments féculents augmentent les proportions du beurre et du sucre.

J. Simon a obtenu par l'évaporation d'un lait de vache frais 85,9 p. c. d'eau et 14,1 p. c. d'un résidu composé de 7 caséine, 3,93 beurre, 2,87 sucre de lait et sels.

Boussingault a trouvé, dans 100 p. de lait de vache, 3 à 3,4 caséine; 3,5 à 5,6 beurre; 4,2 à 5,5 sucre et 86,5 à 88,8 eau. Il n'est guère possible d'établir une comparaison entre ces deux analyses.

Une des meilleures méthodes d'analyser le lait a été décrite par Haidlen (*Annal. der Pharm.*, tom. XLV, p. 274). On humecte du plâtre cuit avec de l'eau, on réduit la masse durcie en poudre fine, et on la dessèche au bain-marie jusqu'à ce qu'elle ne perde plus de son poids; ensuite on en pèse une certaine quantité; on la met dans environ cinq fois son poids de lait, et l'on chauffe le mélange à l'ébullition. On évapore la masse à siccité au bain-marie, et on la pèse quand elle ne perd plus rien de son poids. En déduisant de ce dernier le poids du plâtre employé, on obtient le poids de la somme des matières solides contenues dans le lait. On

retire alors de la capsule la masse desséchée, ce qui s'effectue aisément; on en introduit un certain poids dans un petit ballon de verre taré d'avance, et on l'épuise complétement par l'éther, de manière à enlever tout le beurre; on dessèche au bain-marie le ballon avec la matière, et on en prend le poids; la perte exprime le poids du beurre extrait par l'éther. On peut contrôler cette donnée en prenant le poids du résidu laissé par l'évaporation de la solution éthérée. Après ce traitement, on épuise par de l'alcool de 0,85 le résidu contenu dans le ballon; la perte exprime le poids du sucre et des sels solubles dans l'alcool. Enfin ce qui reste encore mélangé avec le plâtre, c'est la caséine et les sels insolubles. Par l'évaporation et la combustion du résidu d'une nouvelle portion du même lait, on obtient la somme des sels; on peut les séparer, par l'eau, en sels solubles et en sels insolubles.

C'est par ce procédé que HAIDLEN a trouvé dans 100 parties de :

	Lait de vache.	Lait de femme (malade).	Lait de femme.
Beurre.	3	3,4	1,3
Sucre de lait.	4,6	4,3	3,2
Caséine et sels insolubles.	5,1	3,1	2,7

Voici les analyses du lait de différents animaux, exécutées par HENRY et CHEVALLIER; ces analyses toutefois ne présentent de la valeur qu'en ce qu'elles ont été faites par le même procédé. (Le lait fut coagulé à l'ébullition par l'acide acétique; le caséum mis en liberté fut séparé du beurre par l'éther; le petit-lait fut séparé et le résidu fut pesé; les parties qui résistaient au feu furent considérées comme les sels.)

	Lait de vache.	Lait d'ânesse.	Lait de femme.	Lait de chèvre.	Lait de brebis.
Caséum sec. . .	4,48	1,82	1,52	4,02	4,50
Beurre	3,13	0,11	3,55	3,32	4,20
Sucre de lait sec.	4,77	6,08	6,50	5,28	5,00
Sels.	0,60	0,34	0,45	0,58	0,68
Eau.	87,02	91,65	87,95	86,80	85,62

Digitized by Google

Colostrum. — On désigne sous ce nom le premier lait aqueux des femelles, après leur délivrance. Ce liquide diffère considérablement du lait proprement dit par les réactions et par la composition; chez les vaches, il est d'un jaune foncé, visqueux, épais, ne renferme que des traces de beurre et ne se coagule pas par la présure. Par l'échauffement, il se coagule entièrement comme le sérum.

Composition du colostrum de

	Vache. (Chevallier et Henry.)	Vache. (Boussingault.)	Anesse.	Chèvre.
Albumine (coagulable par la chaleur). .	15,07	15,1	11,60	24,50
Caséine.	2,00	»	0,80	3,00
Beurre	2,60	2,6	0,56	5,20
Sucre de lait. . . .	traces	3,6	4,30	3,20
Eau.	80,38	78,4	82,84	64,10
Sels.		0,3		

Quant au lait des carnivores, celui de chienne a été analysé par Simon; deux analyses ont donné :

Caséum.	17,40	14,60
Beurre.	16,20	13,30
Substances extractives.	2,90	3,00
Sels.	1,40	1,48
Eau.	65,74	68,20

Une chose digne de remarque, c'est l'absence du sucre dans ce lait.

Putréfaction de la caséine animale. Fromage. — On ne connaît pas les altérations que la caséine pure éprouve par la putréfaction. Braconnot ayant abandonné à lui-même du sulfate de caséine recouvert d'eau, l'a vu se diviser et devenir soluble dans l'eau en grande quantité, sans répandre une odeur putride; il a obtenu ainsi un liquide jaunâtre,

Digitized by Google

d'une saveur salée, et contenant du sulfate d'ammoniaque, de la caséine et de l'oxide caséique (aposépédine).

Quand on mélange avec son volume d'eau du fromage blanc bien lavé, provenant d'un lait écrémé, caillé spontanément, et qu'il faut considérer conséquemment comme un mélange de lactate de caséine, d'acide lactique, de sucre de lait (d'alcool?), de beurre, et d'une quantité de sels proportionnée à celle du liquide qu'il renferme, ce fromage entre en fermentation putride. Au bout d'un mois, la masse s'altère, et en la filtrant on obtient un liquide peu coloré, acide et qui ne noircit pas les sels de plomb, ainsi qu'un résidu blanc insoluble dans l'eau. Le liquide donne à la distillation une huile extrêmement fétide, et dépose par l'ébullition un coagulum blanc semblable à l'albumine; le résidu dans la cornue, étant évaporé en consistance de sirop, répand l'odeur de l'acide acétique, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline qui, étendue d'alcool, laisse une quantité considérable d'oxide caséique, tandis qu'il se dissout plusieurs autres substances, telles que du phosphate d'ammoniaque et de soude, ainsi qu'un acide huileux, soluble dans l'eau (acide butyrique, caprique ou caproïque?), doué d'une saveur forte et mordicante; de même il y a encore une substance azotée, soluble dans l'eau et l'alcool, et une autre insoluble dans ce dernier véhicule. Le résidu, insoluble dans l'eau, qui restait après la putréfaction du fromage blanc, se composait d'acide margarique, de margarate de chaux, d'acide oléique et d'une matière brune azotée. (Braconnot.)

Le fromage du commerce est le produit d'une altération progressive des substances du lait, insolubles dans l'eau; sa nature est extrêmement variable. On distingue du fromage maigre, du fromage gras, et du fromage à la crème. Le premier est préparé avec du lait écrémé, l'autre avec du lait non écrémé, et le troisième avec du lait auquel on ajoute une certaine quantité de crème.

La consistance plus ou moins ferme du fromage dépend, à égalité d'âge, de la quantité des matières grasses solides qui y sont contenues; le fromage qui en renferme le plus

Digitized by Google

est onctueux ; le fromage maigre est tendre, élastique, et d'une certaine tenacité. D'ailleurs la consistance de tous les fromages diminue avec l'âge ; ils deviennent alors plus mous et souvent onctueux.

Les fromages de Suisse, de Hollande et d'Angleterre se préparent avec du lait de vache non écrémé ; les meilleurs fromages de France, par exemple ceux de Roquefort, sont fabriqués avec du lait de brebis. On fait cailler à l'aide de la présure le lait recueilli le soir et le lendemain matin (à Chedder, on emploie, pour cailler 200 litres de lait, le liquide qu'on obtient en maintenant pendant une nuit dans une livre d'eau un fragment de caillette salée d'environ 8 pouces carrés de superficie ; à Glocester, on fait usage de la solution saturée de sel marin, dans laquelle on conserve toute la provision de caillette). On mélange la présure avec le lait tiède ; celui-ci se caille alors, au bout d'une heure ou deux, en une gelée tremblotante. On sépare ensuite avec précaution le petit-lait d'avec le fromage, en imprimant à celui-ci un mouvement continu, à peu près comme lorsqu'il s'agit de séparer la fibrine par le battage du sang au moment où il se coagule. L'eau, renfermée comme dans des espèces de cellules ou dans une éponge, se sépare alors du fromage, et celui-ci acquiert la forme de flocons compactes et élastiques, qui durcissent encore davantage si on les échaude avec une partie du petit-lait porté à l'ébullition, comme cela s'effectue à Chedder.

Une condition essentielle pour que les fromages deviennent de bonne qualité, c'est la séparation complète du petit-lait d'avec le fromage ; dès que cette séparation est effectuée, on retire le fromage et on le soumet dans un étau à une pression progressive. On sale le fromage dans le but d'enlever le petit-lait, ou, si l'on veut, l'eau qu'il renferme. Le fromage frais n'absorbe pas de sel ; il se comporte avec le sel ou avec l'eau salée comme les autres matières animales ou comme le savon auquel le sel marin enlève toute l'eau.

Dans les districts fromagers de Chedder, on divise avec soin le fromage, avant de le soumettre à la presse, dans le

Digitized by Google

petit-lait chauffé à l'ébullition ; on le sépare ensuite du liquide à l'aide d'un tamis, on le mélange avec 1 30 ou 1 40 de sel marin, et on le soumet pendant plusieurs jours à une pression toujours croissante. A Glocester, on presse le fromage, immédiatement après son extraction et sans le saler, dans des moules en bois, et dès qu'il a acquis assez de fermeté, on le frotte extérieurement, pendant quinze jours ou plus longtemps, avec du sel marin, en le soumettant en même temps à l'action de la presse.

Après cela, on abandonne le fromage, pendant un an et plus longtemps, à la température ordinaire dans un endroit abrité des courants d'air et de l'humidité, et de cette manière il acquiert peu à peu le goût et la consistance du fromage de table.

Les fromages d'Angleterre ont une odeur légère qui n'est pas fétide; ils ne sont pas poreux ou remplis d'œils, et doivent leur saveur particulièrement aux acides volatils contenus dans le beurre.

Si la séparation du petit-lait d'avec le fromage a été incomplète, il reste dans le fromage une quantité notable de sucre de lait qui, entrant ensuite en fermentation, développe de l'acide carbonique et se remplit d'œils. Si cette fermentation se communique à la caséine, le fromage prend par là une saveur plus forte et une odeur fetide.

Quand on ajoute au fromage plus de sel qu'il n'en faut pour en séparer l'eau (le petit-lait), la décomposition du beurre est entravée, et en partie supprimée. Ces fromages (par exemple ceux de Hollande) n'ont pas le goût parfumé qui caractérise ceux d'Angleterre.

La qualité des fromages dépend particulièrement des procédés de fabrication et des conditions atmosphériques dans lesquelles ils se trouvent pendant qu'on les prépare *.

Le lait de vache ne présente pas la même composition

* La qualité du fromage de Roquefort dépend particulièrement des caves où on le conserve pendant qu'il se fait ; ces caves sont ordinairement en communication avec des grottes naturelles ou avec des fentes de rochers, à travers lesquelles s'établissent des courants d'air qui déterminent un

Digitized by Google

au printemps qu'en été ou en automne ; toutefois, cette circonstance n'influe pas d'une manière bien marquée sur la qualité des fromages ; dans tous les cas, on n'y observe pas de plus grande différence que celle qu'il y aurait entre deux fromages fabriqués dans la même localité et dans la même saison, mais dans deux maisons différentes.

Il est hors de doute que les plantes servant de nourriture aux animaux, et surtout les plantes aromatiques, influent sur le goût du fromage *; toutefois, cette influence est fort subordonnée.

On peut dire, à la rigueur, qu'une même surface ne saurait, dans des temps inégaux, fournir des fromages parfaitement identiques, attendu que le développement des plantes d'où le lait provient s'effectue dans des saisons différentes ; toutefois, comme nous l'avons dit, cette circonstance ne modifie pas les fromages d'une manière très caractérisée.

Mucus animal.

Les parois de la plupart des canaux et des réservoirs dans lesquels sont renfermés les liquides de l'économie animale, sécrètent une matière particulière, douée d'une consistance mucilagineuse ou gélatineuse, et qu'on désigne généralement sous le nom de *mucus*.

A l'état sec, cette substance est blanche, compacte, dure et friable ; elle fond par la chaleur, et se décompose en dégageant beaucoup de carbonate d'ammoniaque. Elle se gonfle dans l'eau, sans s'y dissoudre sensiblement, en donnant une masse molle, gluante et semi-liquide ; dans cet état, elle entre aisément en fermentation putride.

abaissement de température assez considérable (jusqu'à + 5 ou 6°). La valeur de ces caves est fort variable et s'estime suivant leur température. Girou (*Annal. de chim. et de phys.*, t. XLV, p. 371) parle d'une cave dont la construction n'avait pas coûté plus de 12,000 fr., et qui avait été vendue pour la somme de 215,000 fr.

* Le goût de l'*Allium canadense* et de l'*Allium ursinum* passe dans le lait et dans le fromage qui en a été préparé.

Digitized by Google

Les matières qu'on a considérées comme du mucus ne présentent pas toutes le même caractère chimique.

Le mucus du nez se dissout aisément dans les acides.

Le mucus de la vésicule biliaire se sépare sous la forme d'une gelée, quand on mélange de l'alcool à la bile fraîche. Il reste à l'état de pureté par les lavages à l'alcool faible et à l'éther.

A l'état humide, le mucus biliaire est verdâtre; quand il est sec, il est foncé (Kemp); il se gonfle de nouveau dans l'eau en formant une gelée : cette propriété est détruite par le traitement à l'alcool; il est insoluble dans les acides, se dissout dans les alcalis, et s'en précipite quand on neutralise ceux-ci.

Le mucus biliaire, purifié par l'éther et l'alcool, a été analysé par Kemp avec beaucoup de soin (voyez plus bas); il renferme du soufre. A 210°, il se dissout dans l'eau.

L'un des meilleurs réactifs pour accuser la présence du mucus dans un liquide (quand il n'y a pas d'albumine en même temps), c'est l'acide nitropicrique, qui le précipite en jaune clair. (Kemp.)

Lorsqu'on fait bouillir longtemps le mucus biliaire avec de l'eau, qu'on évapore la solution à siccité et qu'on traite le résidu par de l'alcool, il reste un corps qui se gonfle, et finit par s'y dissoudre presque entièrement. La solution est précipitée par le chlore et les acides, ainsi que par l'eau de chaux et par beaucoup de sels métalliques. (L. Gmelin.)

Substance cornée.

Parmi les parties sulfuro-azotées de l'organisation animale il faut compter : l'épiderme, les poils, la laine, les soies, les plumes, les ongles, les griffes, les sabots, la corne, l'écaille, et probablement aussi les éponges.

Toutes ces matières partagent la propriété de se dissoudre à chaud dans une lessive de potasse, en développant de l'ammoniaque et en donnant un liquide qui, neutralisé par de l'acide acétique, précipite un corps blanc et gélatineux (voyez *Protéine*) et développe du gaz hydrogène sulfuré.

Digitized by

A la distillation sèche, elles fournissent, outre du carbonate d'ammoniaque solide, une certaine quantité de sulfure d'ammonium.

Elles ne cèdent à l'eau bouillante et à l'alcool qu'une proportion très faible de matières solubles; l'éther en extrait un peu de matière grasse; elles sont insolubles dans les acides minéraux et dans les acides organiques; toutefois l'acide nitrique les dissout en développant beaucoup de vapeurs nitreuses.

La substance que laissent les *cheveux* épuisés par l'eau, l'alcool et l'éther bouillants, se dissout à chaud dans les acides minéraux étendus (Vauquelin), et dans l'acide nitrique, en se décomposant. Dans le chlore, les cheveux perdent leur teinte, se ramollissent, et deviennent jaunes comme de la térébenthine. Ils donnent 1 1/2 p. c. d'une cendre composée de fer, de manganèse, de sels de chaux, d'acide sulfurique, d'acide phosphorique, et de traces de silice.

Les cheveux clairs noircissent par les sels d'argent et de plomb, en se recouvrant d'une légère couche de sulfure de plomb ou d'argent.

Si l'on étend sur une peau recouverte de poils une bouillie d'hydrate de chaux saturée d'hydrogène sulfuré, les poils se ramollissent bientôt, deviennent pulpeux et se laissent enlever avec un couteau. L'épiderme se modifie de la même manière, moins fort toutefois; après la dessiccation elle devient alors dure, calleuse et comme recouverte d'un vernis.

Exposés avec de l'eau à l'action d'une chaleur élevée, ils se réduisent presque entièrement en un liquide qui ne se gélatinise pas par la concentration et le refroidissement; il renferme de l'hydrogène sulfuré, et est précipité par les acides concentrés (non par les acides étendus), par le chlore et par le sous-acétate de plomb.

La corne renferme une quantité notable de soufre. Quand on recouvre la corne blanche ou jaune d'une bouillie d'hydrate de chaux et de minium, elle noircit ou brunit par suite de la formation du sulfure de plomb.

Digitized by Google

La dissolution de la corne dans un alcali donne, quand on la sature par de l'acide acétique, un précipité gélatineux qui possède la composition de la protéine; toutefois, la plus grande partie de la substance cornée reste en dissolution dans le liquide. Une solution très concentrée de corne dans la potasse sépare, par l'addition de l'hydrate de chaux ou du sel marin, une combinaison brune et savonneuse.

La *laine* perd par les lavages 0,33 à 0,45 de son poids. Ce que l'eau enlève est un véritable savon (suint), formé par la potasse combinée à certains acides qui n'ont pas encore été examinés. La laine désuintée se dissout dans l'acide sulfurique, additionné du 1/4 de son poids d'eau, et forme avec lui un mucilage homogène. Par une ébullition prolongée avec de l'acide sulfurique étendu, il se produit, entre autres, une certaine quantité de leucine.

Les *éponges* donnent, terme moyen, 3 1/2 p. c. de cendres, composées de silice, de sulfate, carbonate et phosphate de chaux, ainsi que d'iodure de potassium. Mises en contact avec de l'acide sulfurique concentré, les éponges perdent leur élasticité; toutefois, elles ne produisent pas de combinaison soluble dans l'eau. L'acide nitrique les dissout en partie; la portion insoluble est une substance molle, gluante et insoluble dans l'eau, qui est complétement dissoute par l'ammoniaque avec une couleur jaune, et par la potasse avec une couleur rouge.

Bouillies avec de l'acide hydrochlorique, les éponges s'y dissolvent complétement avec une couleur brune. Dans l'ammoniaque, elles n'éprouvent aucune altération; mais elles se dissolvent déjà à la température ordinaire, et dans l'eau de baryte par l'ébullition. La solution alcaline, neutralisée avec soin par de l'acide acétique, donne un précipité gélatineux qui disparaît par un excès d'acide; en même temps il se développe de l'hydrogène sulfuré. (Posselt.)

Les éponges épuisées par l'éther, l'alcool et l'acide hydrochlorique dilués et séchés à 100°, ont présenté la composition suivante :

Digitized by

	Posselt.		
Carbone. . . .	49,11	48,75	48,74
Hydrogène . . .	6,25	6,35	6,26
Azote.	15,90	16,40	16,40
Oxigène, etc. . .	25,15	24,91	25,00
Cendres. . . .	3,59	3,59	3,59

D'après l'analyse de Crookewit, les éponges épuisées par l'éther, l'alcool et l'acide hydrochlorique, renferment :

Carbone. . . .	47,16
Hydrogène . . .	6,31
Azote.	16,15
Oxigène. . . .	26,90
Iode	1,07
Soufre.	0,09
Phosphore . . .	1,90

Si l'on sépare l'excédant de baryte de la solution des éponges dans l'eau de baryte, en y faisant passer de l'acide carbonique, et qu'on mélange ensuite le liquide avec de l'acétate de plomb, il se trouble légèrement; après avoir été filtré et privé par l'acide sulfurique de tout plomb et baryte, le liquide donne, par l'évaporation, un sirop brun qui, traité par l'alcool, se dédouble en une matière soluble et en une substance insoluble. La première est précipitée par la teinture de noix de galle; elle n'est précipitée ni par le sous-acétate de plomb ni par le cyanoferrure de potassium. Quand on la met en digestion avec de l'oxide de plomb, celui-ci en dissout une quantité notable. (Posselt.)

	Produit		
	insoluble dans l'alcool.		soluble dans l'alcool.
Carbone. .	46,48	46,33	46,66
Hydrogène .	6,40	6,17	6,27
Azote. . .	14,81	14,81	5,81
Oxigène. .	32,31	32,69	41,19

Lorsqu'on traite la *soie brute* successivement par de l'eau,

Digitized by Google

de l'alcool, de l'éther et de l'acide acétique bouillants, elle perd sensiblement la moitié de son poids, et il reste une matière fibreuse. Celle-ci à peu d'éclat, est tendre et très blanche; elle fond et se charbonne en répandant l'odeur de la corne brûlée; elle se dissout, à la température ordinaire, dans l'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique; dans l'acide phosphorique elle se dissout, à une douce chaleur, avec une teinte brun clair; la partie dissoute n'est pas précipitée par l'eau, mais, après avoir été saturée par un alcali, elle est précipitée par la teinture de noix de galle; le précipité se redissout en présence d'un excès d'alcali.

La fibre de la soie se dissout à chaud dans la potasse et en est reprécipitée par les acides. La soie brute renferme de l'albumine et une matière gluante, une matière grasse et une matière colorante, qu'on peut en séparer par les solvants indiqués plus haut.

On a donné le nom de *chitine* à la partie externe et dure de la carapace des escarbots; la nature chimique n'en a pas été examinée. Suivant Odier, toute la matière azotée en est dissoute par la potasse caustique, tandis qu'il reste alors une carapace carbonisable, mais exempte d'azote. Selon Hatchett, l'acide hydrochlorique en extrait du phosphate calcaire, en laissant 0,26 d'un corps cartilagineux.

La *carapace des homards* se compose de 44,76 matière animale, 49,26 carbonate calcaire, 3,22 phosphate calcaire, 1,26 phosphate magnésien, 1,50 sels à base de soude. Les pinces des homards renferment 62,8 carbonate calcaire, 28,6 matière animale, 6,0 phosphate calcaire, 1,0 phosphate magnésien et 1,6 sels. (Chevreul.)

COMPOSITION DES PRINCIPES VÉGÉTAUX SULFURO-AZOTÉS.

Les analyses de Mulder, Scherer, Jones, Varrentrapp et Will sont calculées d'après le poids atomique du carbone 76,43 et 75,8; les principes fixes ont été mis en déduction comme cendres.

Les analyses de Dumas et Cahours sont calculées d'après le poids atomique 75. On ne sait pas si, dans le résumé que ces

Digitized by

chimistes ont donné de leurs résultats dans les *Comptes-rendus de l'Académie*, les principes fixes ont été ou non pris en considération.

Caséine végétale.

	Scherer *.	Jones **.	Will et Varrentrapp.	Rochleder ***.			Dumas et Cahours.
				De haricots.		De pois.	De farine.
Carbone.	54,14	55,05	51,41	52,99	51,15	54,49	53,46
Hydrogène.. . .	7,16	7,59	7,83	6,99	6,49	7,40	7,13
Azote.	15,67	15,89	14,48	14,81	14,01	14,78	16,04
Oxig. et soufre.	22,03	21,47	26,28	25,21	28,35	23,33	23,37

Albumine végétale.

	Jonis.	Jones.	Adriani.	Varrentrapp et Will.	Jones.	Dumas et Cahours.
	De seigle.	De blé.		De glutine végétale.	D'amandes.	De farine.
Carbone.	54,74	55,01	54,78	54,85	57,03	53,74
Hydrogène.. . . .	7,77	7,23	7,34	6,96	7,53	7,11
Azote.	15,85	15,92	16,01	15,88	13,45	15,66
Oxigène et soufre.	21,64	21,8	21,87	22,39	21,96	23,50

Fibrine végétale ****.

	Scherer *****.	Jones*****.	Dumas ****** et Cahours.	Heldt *****.
			De la farine.	Partie de la farine de seigle soluble dans l'alcool.
Carbone	54,095	53,83	53,23	56,27
Hydrogène . . .	7,308	7,02	7,01	7,97
Azote.	15,659	15,58	16,41	15,83
Oxigène et soufre.	22,938	23,56	23,35	19,93

* Scherer, dans les *Annal. der Pharm.*, t. XL, p. 1. 1841.

** Jones, *ibid.*, t. XL, p. 65. 1841.

*** Les proportions de carbone et d'azote renfermées dans la caséine extraite des haricots, des lentilles et des pois, sont entre elles, dans les analyses de Varrentrapp et Will, et de Rochleder, comme 8 : 1, c'est-à-dire qu'elles sont les mêmes que dans l'albumine et la fibrine.

**** D'après l'analyse de Dietrich, la fibrine végétale extraite du froment renferme 0,033 — 0,035 p. c. de soufre.

***** Scherer, Jones, Dumas et Cahours.— Heldt, *Ann. der Chem. u. Pharm.*, t. XLV. 1843.

****** Dumas et Cahours, *Comptes-rendus*, t. XV, p. 976. 1842.

Digitized by Google

Glutine végétale.

	JONES.	BOUSSINGAULT.
Carbone	55,22	53,25
Hydrogène . . .	7,42	7,00
Azote.	15,98	16,40
Oxigène et soufre.	21,38	23,35

Légumine *.

	D'amandes douces.	De pepins de prunes.	De pepins d'abricots.	De moutarde blanche.
Carbone. .	50,94	50,93	50,72	50,83
Hydrogène.	6,72	6,73	6,65	6,72
Azote. . .	18,93	18,64	18,78	18,58
Oxigène. .	23,41	23,70	23,85	23,87

Dumas et Cahours désignent sous le nom de *légumine* la partie azotée des pepins des fruits à noyaux; elle se distingue de la caséine végétale par sa coagulabilité sous l'influence de la chaleur, et par sa solubilité dans l'acide acétique. Les chimistes français avaient considéré cette substance comme identique avec la caséine végétale, et ils disent aussi y avoir trouvé 18 p. c. d'azote; mais tout récemment Rochleder a démontré que les analyses de MM. Dumas et Cahours sont entachées d'une erreur sur l'azote, tandis que les analyses de Scherer, Jones, Will et Varrentrapp, rapportées à la page précédente, sont les seules exactes quant aux proportions relatives de carbone et d'azote. (C : N : : 8 : 1.)

* Les analyses de Rob. Thomson et Richardson concernant le principe azoté des amandes douces (t. I, p. 279), s'accordent si complétement avec celles de MM. Dumas et Cahours, qu'on ne saurait douter de l'identité des matières examinées par ces expérimentateurs. Il n'y a que cette différence que Th. et R. n'avaient pas séché la matière à 140°, mais seulement à 100°.

Digitized by

COMPOSITION DES PRINCIPES ANIMAUX SULFURO-AZOTÉS.

Albumine animale *.

	Jones.	Dumas et Cahours.	Scherer.	Scherer.	Jones.	Scherer.
	Du jaune d'œuf.	Vitelline.	Du blanc d'œuf.	Du sérum.	Du cerveau.	D'un hydrocèle.
Carbone. . .	53,59	51,60	55,000	54,803	55,50	54,921
Hydrogène .	7,60	7,22	7,073	7,021	7,19	7,077
Azote. . . .	13,47	15,02	15,920	15,677	16,31	15,465
Oxigène . Soufre . . Phosphore	25,34	26,16	22,007	22,499	21,00	22,537

	Scherer.	Scherer.	Scherer.	Mulder.
	D'un abcès par congestion.	Du pus.	D'une liqueur hydropique.	
Carbone. . .	54,757	54,382	54,302	54,84
Hydrogène. .	7,171	6,985	7,176	7,09
Azote . . .	15,848	15,749	15,717	15,83
Oxigène. .				21,23
Soufre. . .	22,224	22,884	22,805	0,68
Phosphore				0,33

	Dumas et Cahours.				
	Sérum de brebis.	Sérum de bœuf.	Sérum de veau.	Sérum d'homme.	Blanc d'œuf.
Carbone. . .	53,54	53,40	53,49	53,32	53,37
Hydrogène. .	7,08	7,20	7,27	7,29	7,10
Azote. . . .	15,82	15,70	15,72	15,70	15,77
Oxigène, etc.	23,56	23,70	23,59	23,69	23,76

Fibrine animale.

	Scherer.	Mulder.
Carbone . .	54,443	54,56
Hydrogène. .	6,997	6,90
Azote. . .	15,824	15,72
Oxigène		22,13
Soufre	22,726	0,33
Phosphore		0,36

* Scherer, Jones et Dumas, *loco citato*, et Mulder, *Annal. der Pharm.*, t. XXVIII, p. 73.

Digitized by Google

	Dumas et Cahours.							
	Sang de brebis.	Sang de veau.	Sang de bœuf.	Sang de cheval.	Sang de chien.	D'un chien nourri pendant 2 1/2 mois avec de la viande.	D'un chien nourri pendant 2 1/2 mois avec du pain.	Sang d'homme.
Carbone . . .	52,8	52,5	52,7	52,67	52,74	52,77	52,57	52,78
Hydrogène. .	7,0	7,0	7,0	7,00	6,92	6,95	7,07	6,96
Azote	16,5	16,5	16,6	16,63	16,72	16,51	16,55	16,78
Oxigène, etc.	23,7	24,0	23,7	23,70	23,62	23,77	23,81	23,48

Caséine animale *.

	Scherer. Du lait.		Mulder.	Rochleder **.	Rochleder ***.	Rochleder ****.
Carbone.	54,668	54,507	54,96	54,27	54,19	53,93
Hydrogène	7,302	6,913	7,15	7,11	7,17	7,07
Azote.	15,683	15,670	15,80			
Oxigène et soufre.	22,347	22,910	21,73 0,36			

	Dumas et Cahours.					
	Lait de vache.	Lait de chèvre.	Lait d'ânesse.	Lait de brebis.	Lait de femme.	Sang.
Carbone	53,50	53,60	53.66	53,52	53,47	53,75
Hydrogène. . . .	7,05	7,11	7,14	7,07	7,13	7,09
Azote.	15,77	15,78	16,00	15,80	15,83	15,87
Oxigène, etc. . .	23,68	23,51	23,20	23,61	23,57	23,29

Mucus de la bile.

	Kemp.
Carbone	52,42
Hydrogène	7,81
Azote.	14,54
Soufre et oxigène. .	25,23

* Scherer, Mulder, Dumas et Cahours, *loco cit.*; Kemp, *Ann. der Pharm.*, t. XLVIII, p. 115.

** Précipitée par l'acide sulfurique.

*** Précipitée par le carbonate de soude d'une dissolution sulfurique de caséine.

**** Précipitée par l'acide acétique.

Digitized by Google

Tissus cornés.

	Scherer.							
	Épiderme de la plante du pied.	Cheveux d'après Laer*.	Poils de barbe.	Cheveux.	Cheveux blonds.	Cheveux bruns.	Cheveux noirs.	Corne de buffle.
Carbone. .	50,894	50,65	51,529	50,65	49,34	50,62	49,93	51,578
Hydrog. .	6,781	6,36	6,687	6,76	6,57	6,61	6,631	6,712
Azote. . .	17,225	17,14	17,936	17,93	17,93	17,93	17,936	17,284
Oxigè Soufre	25,100	25,85	23,848	24,64	26,14	24,83	25,498	24,426

	Scherer.		Calcul
	Ongles.	Laine.	$C_{48}H_{78}N_{14}O_{17}$
Carbone. .	51,089	50,653	51,718
Hydrogène .	6,824	7,029	6,860
Azote. . .	16,901	17,710	17,469
Oxigène Soufre	25,186	24,608	23,953

	Scherer.		Calcul
	Barbes de plume.	Tuyaux de plume.	$C_{48}H_{78}N_{14}O_{16}$
Carbone. .	50,454	52,427	52,457
Hydrogène .	7,110	7,213	6,958
Azote. . .	17,682	17,893	17,719
Oxigène. .	24,774	22,467	22,866

Tunique moyenne des artères.

	Scherer.	
	Analyse.	Calcul $C_{48}H_{76}N_{12}O_{10}$
Carbone. . .	53,527	53,91
Hydrogène . .	7,026	9,96
Azote. . . .	15,560	15,60
Oxigène. . .	24,042	23,53

* Les cheveux renferment, suivant Laer, 5 p. c. de soufre, moyenne de plusieurs expériences.

Digitized by Google

Produits de décomposition des principes sulfuro-azotés par les alcalis.

Protéine. — La fibrine, l'albumine et la caséine, extraites des parties animales ou végétales, ainsi que la corne (Scherer), se dissolvent aisément dans une lessive de potasse et se décomposent par l'ébullition de la solution. Les produits diffèrent suivant la durée de la réaction. Si l'on essaie le liquide de temps à autre sur une portion à laquelle on ajoute un acide, et qu'on arrête l'ébullition dès qu'on remarque, dans ces essais, le dégagement de l'hydrogène sulfuré, il se produit par la neutralisation avec l'acide acétique un précipité gélatineux qu'on prive de tous les sels alcalins par les lavages à l'eau.

Ce produit de décomposition a reçu de Mulder, qui l'a le premier observé, le nom de *protéine*, du grec πρωτεύω, j'occupe le premier rang. A l'état humide, il constitue des flocons grisâtres et diaphanes qui deviennent, par la dessiccation, jaunâtres, durs et cassants. Il est sans odeur ni saveur, attire l'humidité de l'air avec avidité, et perd l'eau à 100°.

La protéine fond par la chaleur, fournit des produits ammoniacaux, et laisse un charbon poreux qui brûle difficilement et sans résidu. Elle est plus pesante que l'eau, s'y gonfle, et acquiert de nouveau une consistance gélatineuse. Elle ne se dissout ni dans l'eau, ni dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles. Par une ébullition soutenue avec l'eau, elle s'y dissout, en partie et se trouve alors modifiée dans ses propriétés.

L'acide acétique et l'acide phosphorique, quel qu'en soit l'état de concentration, dissolvent la protéine; elle se dissout aussi dans les autres acides minéraux étendus. Si l'on ajoute à ces solutions un acide concentré, elles précipitent une combinaison insoluble de la protéine avec l'acide minéral.

La protéine est précipitée de ses solutions acides par le

Digitized by Google

cyano-ferrure de potassium, par le cyano-ferride de potassium, par le tannin, de même que par la neutralisation avec un alcali.

L'acide hydrochlorique la dissout avec une teinte indigo ; par l'ébullition, cette solution noircit. Avec l'acide sulfurique concentré, elle produit une gelée qui se contracte dans l'eau, et qui, après avoir été lavée à l'eau et à l'alcool, ne rougit pas le tournesol, se dissout dans les alcalis et renferme 8,34 p. c. d'acide sulfurique. Mulder appelle ce corps *acide sulfoprotéique*.

Bouillie avec de l'acide sulfurique étendu, la protéine prend une teinte pourpre.

La protéine se combine avec les alcalis et les terres alcalines, en donnant des combinaisons fort solubles dans l'eau et dont les solutions sont précipitées par l'alcool. La solution alcaline de la protéine, saturée par de l'acide acétique, donne, avec l'acétate et le nitrate de plomb, des précipités renfermant 12,5 à 12,68 oxide de plomb ; Mulder a obtenu, avec le sous-acétate de plomb, une combinaison renfermant 30,63 d'oxide de plomb, et avec le nitrate d'argent, une autre contenant 12,63 d'oxide d'argent.

D'après les analyses de Mulder et de Scherer, la composition centésimale de la protéine est celle-ci :

	De la fibrine végétale.	De la fibrine animale.		De l'albumine animale.		Du cristallin.	De la corne.
	Mulder.	Mulder.	Scherer.	Mulder.	Scherer.	Scherer.	Scherer.
Carbone.	54,99	55,44	54,848	55,30	55,160	55,300	55,408
Hydrog..	6,87	5,95	6,939	6,94	7,055	6,940	7,238
Azote . .	15,66	16,65	15,847	16,02	15,966	16,216	15,593
Oxigène.	22,48	21,36	22,346	21,34	21,819	21,544	21,761

Mulder calcule de ses analyses la formule $C_{40} H_{62} N_{10} O_{12}$; Scherer admet celle-ci : $C_{48} H_{72} N_{12} O_{14}$.

Digitized by Google

Calcul d'après la formule de Mulder.		Calcul d'après la formule de Scherer.	
C_{40} . .	55,29	C_{48} . .	55,742
H_{62} . .	7,00	H_{72} . .	6,827
N_{10} . .	16,01	N_{12} . .	16,143
O_{12} . .	21,70	O_{14} . .	21,228

Si l'on maintient en ébullition la protéine ou les matières animales d'où on l'extrait, dans de la potasse concentrée, tant qu'il se développe de l'ammoniaque, qu'on neutralise ensuite le liquide par de l'acide sulfurique, qu'on évapore à siccité et qu'on épuise le résidu par de l'alcool bouillant, il s'y dissout trois produits de décomposition, dont l'un, l'*érythroprotide*, se sépare par le refroidissement de l'alcool, en gouttes huileuses; la *leucine* s'en sépare par l'évaporation spontanée à l'air, tandis que l'eau-mère retient un troisième corps, le *protide*, ainsi que du formiate d'ammoniaque. (Mulder.)

	Bioxide de protéine.			Tritoxide de protéine.	
	Scherer.	Van Laer.	Calcul $C_{40}H_{62}N_{10}O_{14}$	Mulder.	Calcul $C_{40}H_{64}N_{10}O_{16}$
Carbone. .	53,52	53,44	53,36	51,47	51,45
Hydrogène	7,17	7,04	6,75	6,60	6,72
Azote . .	14,80	14,51	15,45	15,57	14,90
Oxigène. .	24,51	25,01	24,44	26,95	26,93

Bioxide de protéine. — Ce corps reste à l'état insoluble quand on fait bouillir longtemps la fibrine avec de l'eau, et constitue une partie essentielle de la couenne du sang dans les maladies inflammatoires. (Mulder.) Quand on a précipité par un acide la protéine d'une dissolution de cheveux dans la potasse diluée, il se produit, par une nouvelle addition d'acide, un autre précipité qui diffère de la protéine par la composition, et dont la nature particulière a été

reconnue par VAN LAER : c'est le bioxide de protéine, qui, séché à l'air, représente une masse noire et brillante, d'un jaune d'ambre en poudre, insoluble dans l'eau et l'alcool. Il se dissout dans les acides étendus ; la solution est précipitée par plusieurs sels.

Tritoxide de protéine, oxiprotéine. — Ce corps s'obtient en dissolution dans l'eau par l'ébullition de la fibrine et de l'albumine. (MULDER.) Il se forme aussi quand on dissout l'acide chloroprotéeux dans l'ammoniaque ; il se développe alors en même temps de l'azote. La masse, évaporée et redissoute dans l'eau bouillante, donne par l'alcool un précipité d'oxiprotéine. Le liquide renferme du sel ammoniac.

C'est une masse jaune d'ambre, friable, soluble dans l'eau, presque insoluble dans l'alcool et entièrement insoluble dans l'éther. Elle se dissout dans les alcalis, l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique. L'acide nitrique la convertit en acide xanthoprotéique. Sa solution aqueuse est précipitée par l'acide sulfurique, par l'infusion de noix de galle et par plusieurs sels métalliques. Parmi ces précipités, celui de cuivre a été examiné par MULDER, ceux de plomb et d'argent par SCHROEDER.

Acide chloroprotéeux. — Une dissolution d'albumine dans l'eau, de caséine ou de fibrine dans l'ammoniaque donne, quand on la sursature par du chlore, un précipité en flocons blancs, qui lavés et séchés à 100°, représentent une poudre jaune-paille, douce au toucher, et constituent l'acide chloroprotéeux. Celui-ci est insoluble dans l'alcool et l'éther, presque insoluble dans l'eau.

Dans l'acide sulfurique concentré, cette substance se dissout sans noircir. L'acide nitrique la convertit en acide xanthoprotéique ; l'acide hydrochlorique la dissout sans coloration.

Quand on la traite par des alcalis, ceux-ci en enlèvent du chlore ; par l'emploi de l'ammoniaque il se développe en même temps de l'azote, et la matière se convertit en oxiprotéine ou tritoxide de protéine. (MULDER.)

Voici la composition de l'acide chloroprotéeux :

Digitized by Google

	Par l'albumine.	Par la fibrine.	Par la caséine.	Calcul $C_{40}H_{62}N_{10}O_{18}Cl_2O_3$.
Carbone. . .	48,54	48,74	49,17	48,76
Hydrogène. .	6,15	6,06	6,39	6,16
Azote. . . .	14,08	»	»	14,11
Oxigène. . .	19,53	»	»	19,13
Acide chloreux Cl_2O_3. . .	11,70	11,56	12,27	11,84

L'acide chloroprotéeux forme avec la baryte une combinaison saline, contenant 11,51 à 11,88 baryte. La combinaison cuivrique renferme 3,48 3,87 oxide de cuivre; la combinaison ferrique contient 2,37 oxide de fer. (Mulder.)

Leucine. — Ce corps a été obtenu pour la première fois par l'action de l'acide sulfurique sur la chair musculaire, la laine et la caséine végétale. Purifiée par la cristallisation, la leucine représente des feuillets brillants et incolores qui craquent sous la dent; elle est plus légère que l'eau, sans odeur ni saveur, sans action sur les couleurs végétales, et grasse au toucher.

A 170° elle se sublime sans se décomposer; elle ne renferme pas d'eau de combinaison; elle se dissout dans 27,7 p. d'eau à 17° 5 et dans 62,5 d'alcool de 0,828; elle est encore plus soluble à chaud. Elle est insoluble dans l'éther, soluble sans altération dans l'acide sulfurique et l'acide hydrochlorique concentrés.

Avec l'acide nitrique elle produit, à la température ordinaire, de l'acide nitro-leucique; quand on la fait bouillir avec cet acide, elle se volatilise.

Le chlore la détruit. Elle se dissout mieux dans l'ammoniaque caustique que dans l'eau. Outre le proto-nitrate de mercure, aucun autre sel métallique ne la précipite.

100 p. de leucine augmentent, dans le gaz hydrochlorique sec, de 27,6 - 28,3.

Acide nitro-leucique. — La dissolution de la leucine dans l'acide nitrique se prend, sans qu'il se développe de gaz, en une masse cristalline qu'on purifie en l'exprimant dans

Digitized by Google

du papier joseph, dissolvant dans l'eau et abandonnant à l'évaporation spontanée ; on l'obtient alors en aiguilles.

Cette combinaison renferme équivalents égaux de leucine, d'acide nitrique et d'eau ; elle s'unit aux bases, en échangeant l'eau pour un équivalent d'oxide métallique.

Erythroprotide. — Formule d'après MULDER. $C_{13} H_{16} N_2 O_5$. Corps brun, extractiforme, soluble dans l'eau.

Protide. Formule d'après MULDER. $C_{13} H_{18} N_2 O_4$. — L'eau-mère d'où la leucine a cristallisé, donne avec les sels de plomb neutres un précipité (combinaison d'érythroprotide et d'oxide de plomb) ; et quand celui-ci a été séparé, le sous-acétate de plomb y détermine la formation d'un autre précipité qui fournit le protide par l'hydrogène sulfuré.

A l'état sec, le protide est d'un jaune paille, non cristallin ; sa dissolution est incolore.

Suivant la formule adoptée par MULDER pour la protéine, 2 équivalents de ce corps, plus 9 atomes d'eau, renferment les éléments de 2 at. de protide, 2 at. d'érythroprotide, 2 at. de leucine, 1 at. d'acide formique, 2 at. d'acide carbonique et 8 at. d'ammoniaque ($N H_3$). Toutefois, comme les proportions de ces produits n'ont pas été déterminées par l'expérience, cette équation n'offre aucune certitude.

Action des acides sur les substances sulfuro-azotées de l'organisation végétale et animale.

Si l'on délaie de la fibrine de sang fraîche dans de l'eau additionnée de 1/5 d'acide sulfurique concentré, la fibrine se contracte en une masse blanche, non élastique, et qui renferme de l'acide sulfurique en combinaison chimique. Si on enlève l'acide libre par les lavages et qu'on place le résidu dans l'eau pure, il se gonfle en une gelée qui se dissout complétement dans plus d'eau ; cette solution est à peine acide et sépare, par l'addition d'un acide, un coagulum blanc ; le sublimé corrosif, le cyano-ferrure de potassium et le tannin occasionnent également un abondant précipité dans le liquide neutre. La fibrine se comporte de

Digitized by Google

la même manière avec l'acide hydrochlorique. (Berzélius.) Nous avons déjà parlé plus haut de l'action des acides sur l'albumine non coagulée.

Bouchardat a observé que la fibrine humide, placée dans l'eau contenant un demi-millième d'acide hydrochlorique, se gonfle en une gelée qui se dissout peu à peu complétement, en ne laissant qu'une légère quantité de flocons blancs. La solution rougit à peine le tournesol ; elle est abondamment précipitée par les acides minéraux en excès, par le sublimé corrosif, par l'infusion de noix de galle et par le cyano-ferrure de potassium ; quand on l'évapore avec soin, il reste une masse solide en pellicules minces, transparentes, flexibles et à peine colorées ; la solution dévie à gauche les rayons de lumière polarisée. D'autres acides, tels que les acides acétique, phosphorique, sulfurique et lactique, exercent sur la fibrine une action semblable ; ils laissent également une très faible quantité de flocons blanchâtres, que Bouchardat appelle *épidermose*, les considérant comme identiques avec la substance qui forme la base de l'épiderme et du tissu corné, sans toutefois avoir examiné ni l'une ni l'autre.

Le gluten (la fibrine végétale), le sérum et le blanc d'œuf délayé dans l'eau, se comportent comme la fibrine quand on les mélange avec une quantité d'acide hydrochlorique qui suffit pour communiquer au liquide une réaction acide; une solution neutre d'hydrochlorate de caséine se comporte de la même manière.

On savait d'ailleurs, longtemps avant Bouchardat, que les solutions acides et les solutions alcalines de ces substances animales présentent toutes la même manière d'être; Mulder les avait considérées avant lui comme renfermant un même principe la *protéine* (*albuminose* de Bouchardat). Suivant Mulder, l'épidermose et l'albuminose de Bouchardat seraient du bioxide de protéine.

Bouchardat indique que si l'on fait bouillir avec 3 ou 4 p. d'eau la couenne qui se forme dans le sang des individus affectés de pleuro-pneumonie ou de rhumatisme aigu, on

Digitized by

obtient, après la filtration, un liquide qui se prend par le refroidissement en une gelée cohérente, et dont la solution n'est pas précipitée par l'acide nitrique, mais par le chlore, le sublimé corrosif et le tannin. Il en conclut que cette couenne renferme le principe de la gélatine.

Suivant Mulder, cette indication serait erronée. Ce chimiste considère la couenne comme une combinaison de deux oxides de protéine, formés par l'action de l'oxigène sur la fibrine du sang. Le tritoxide de protéine, soluble dans l'eau, avait été pris par Bouchardat pour de la gélatine ; il se produit aussi quand on fait bouillir, pendant plusieurs heures, l'albumine ou la fibrine avec de l'eau. Le bioxide résulte alors aussi de la fibrine ; il reste à l'état insoluble par l'ébullition de cette dernière et présente une composition constante.

Lorsqu'on délaie la caséine dans de l'eau aiguisée par de l'acide sulfurique, dans laquelle elle ne se dissout point par l'ébullition, et qu'on expose ce mélange pendant plusieurs jours à une température de 50 à 70°, toute la matière solide disparaît sans que le liquide dépose rien par le refroidissement. Braconnot a observé que, si l'on abandonne à la température ordinaire du sulfate de caséine délayé dans l'eau, il se dissout peu à peu en grande partie sans répandre une odeur putride ; on obtient ainsi un liquide jaunâtre d'une saveur amère, et renfermant du sulfate d'ammoniaque, de la caséine et un peu d'oxide caséique.

Nous avons déjà fait remarquer plus haut que la caséine, la fibrine et l'albumine, tant animales que végétales, se dissolvent dans l'acide hydrochlorique, au contact de l'air, avec une couleur pourpre ou bleue. La caséine surtout donne aisément cette solution colorée.

A l'abri du contact de l'air, la fibrine et l'albumine se dissolvent peu à peu dans l'acide hydrochlorique avec une couleur paille qui passe au brun foncé et au noir, dès qu'elle absorbe le gaz oxigène. (Mulder.) Il se produit alors du sel ammoniac et de l'humase d'ammoniaque, ou, si l'on veut, la combinaison ammoniacale d'un corps qu'on obtient directement en traitant le sucre par l'acide hydrochlorique. Le

Digitized by Google

résidu qu'on obtient après la dessiccation de la solution hydrochlorique, devenue noire, a donné à l'analyse (MULDER) les nombres suivants : carbone 38,28 ; hydrogène 6,12 ; azote 11,09 ; oxigène 22,65, et chlore 21,86. MULDER en déduit la formule : $C_{40}\ H_{78}\ N_{10}\ O_{20}\ Cl_8$; toutefois, la formule $C_{48}\ N_{12}\ H_{94}\ O_{24}\ Cl_{10}$ correspondrait plus exactement à ces nombres.

Le mode de décomposition de ces substances animales, ainsi que les produits auxquels elles donnent naissance, présente beaucoup d'intérêt, en ce qu'on peut en tirer des conclusions en faveur du mode de formation de ces substances elles-mêmes dans l'économie végétale. Jusqu'à présent, on ne possède aucune donnée qui rende compte de la manière dont l'ammoniaque, l'unique aliment azoté des plantes sauvages comme des plantes cultivées, engendre les principes azotés qui y sont contenus. La décomposition dont nous venons de parler représente le dédoublement de la protéine en ammoniaque et en un corps non azoté qui se forme par l'action du même acide sur le sucre et la fécule ; ce dédoublement s'effectue par l'intermédiaire de l'oxigène.

Selon les observations de MULDER, les produits formés par l'action de l'acide hydrochlorique sur l'albumine et la fibrine, sous l'influence de l'oxigène, renferment les éléments de

Protéine	$C_{48}N_{12}H_{72}O_{14}$						
Eau. . .	$H_{12}O_6$			Humine.	C_{48}	$H_{48}O_{24}$	
Oxigène.	O_4		ou	Ammoniaque.	N_2	H_6	
Acide hydrochlorique. .	H_{10}	Cl_{10}	de	Sel ammoniac.	$N_{10}H_{40}$		Cl_{10}
	$C_{48}N_{12}H_{94}O_{24}Cl_{10}$				$C_{48}N_{12}H_{94}O_{24}Cl_{10}$		

On peut, d'après cela, admettre que le principe organique des substances animales s'est formé par la réunion des éléments du sucre et de l'ammoniaque, et par l'élimination des

Digitized by Google

éléments de l'eau et de l'oxigène ; car, abstraction faite de l'acide hydrochlorique du sel ammoniac, on a :

Sucre. . . .	C_{48}	$H_{96}O_{48}$	=	Protéine. . .	$C_{48}N_{12}H_{72}O_{14}$
Ammoniaque. . . .	$N_{12}H_{36}$			Oxigène. . .	O_4
				Eau.	$H_{60}O_{30}$
	$C_{48}N_{12}H_{132}O_{48}$		=		$C_{48}N_{12}H_{132}O_{48}$

Acide xanthoprotéique. — Par l'action de l'acide nitrique sur la fibrine, l'albumine et la caséine, on obtient, entre autres produits, une substance jaune, insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, et que Mulder désigne sous le nom d'acide *xanthoprotéique.* On purifie ce corps par l'eau et l'alcool bouillants.

Il est d'un jaune orangé, non cristallin, sans saveur ni odeur; rougit les couleurs végétales, et se charbonne sans fondre en répandant l'odeur de la corne brûlée. Il se dissout dans les acides concentrés; l'eau précipite de cette solution une combinaison de l'acide xanthoprotéique avec l'acide employé, combinaison qui se décompose pendant les lavages.

Il se dissout dans les alcalis avec une teinte rouge foncé et en est reprécipité par la neutralisation.

Quand on le fait bouillir dans une lessive de potasse caustique, il se décompose en développant de l'ammoniaque.

L'acide desséché à 130° est hydraté, et renferme, selon Mulder,

$$C_{34}H_{48}N_8O_{12} + 2\ aq.$$

Il ne paraît pas renfermer les éléments de l'acide nitrique ni d'un autre oxide de l'azote. Son sel de baryte contient :

$$C_{34}H_{48}N_8O_{12} + \left\{\begin{matrix} Ba\,O \\ H_2O \end{matrix}\right.$$

et son sel de plomb :

$$C_{34}H_{48}N_8O_{12} + Pb\,O.\ \text{(Mulder.)}$$

Si l'on dissout dans l'eau le sel ammoniacal de cet acide et qu'on sature la solution par du chlore, il s'en sépare des flocons jaune clair que MULDER considère comme une combinaison de 1 atome d'acide chloreux ($Cl_2 O_3$) avec 2 atomes d'acide xanthoprotéique. En dissolvant les flocons dans l'ammoniaque, on obtient du sel ammoniac et, à ce qu'il paraît, du xanthoprotéate d'ammoniaque qui n'a subi aucune altération.

Quand on met de la chair musculaire, dépouillée de graisse, en contact avec de l'acide sulfurique concentré, elle devient gélatineuse et s'y dissout; cette manière d'être distingue la fibrine de la fibre musculaire d'avec celle du sang. La solution peut être étendue d'eau, sans déposer de sulfate de fibrine. Si la solution, étendue de deux fois son poids d'eau, est bouillie pendant 9 heures, il se produit du sulfate d'ammoniaque, et le liquide, neutralisé par de la craie et évaporé à siccité, fournit une masse jaune, extractiforme, renfermant de la leucine, ainsi qu'une substance sirupeuse, fort soluble dans l'alcool.

La laine fournit également de la leucine par le même traitement. (BRACONNOT.)

La gélatine donne, dans ces circonstances, du sucre de gélatine (BRACONNOT), ainsi qu'une autre substance sucrée qui fermente avec la levûre de bière, en se décomposant en alcool et en acide carbonique. (GERHARDT.)

Substances gélatigènes.

Nous désignerons sous ce nom une ou plusieurs parties de l'organisation animale, ayant la propriété de céder à l'eau bouillante une matière dont la solution, moyennement concentrée, présente une consistance plus ou moins gélatineuse. Ces parties se rencontrent particulièrement dans le tissu cellulaire, la peau, les membranes, les tendons, les ligaments, les os, le cartilage, la corne de cerf.

Le tissu cellulaire et les membranes se composent en grande partie de substance gélatigène; celle-ci, telle qu'elle

Digitized by Google

y est renfermée, ne se dissout pas à la température ordinaire, dans l'eau, les acides minéraux étendus, l'alcool, l'éther et les huiles volatiles. Abandonnée à l'état humide, elle se putréfie très promptement.

Quand on la place dans une solution de sublimé corrosif ou de persulfate de fer, elle s'empare de ces sels, et produit avec eux, en devenant plus compacte, des combinaisons insolubles dans l'eau, qui ont entièrement perdu la propriété de se putréfier.

La peau se comporte de la même manière dans une solution d'alun additionnée de sel marin; elle se combine avec le sel d'alumine, et acquiert alors la propriété d'être inaltérable dans l'air et dans l'eau froide (art du mégissier). Dans l'eau bouillante, le sel d'alumine se dissout, et la peau reprend sa nature et ses propriétés primitives.

Mise en contact, à l'état humide, avec du tannin ou avec des matières tannantes (écorce de chêne, etc.), la substance gélatigène de la peau s'y combine peu à peu. Elle perd alors aussi la propriété de se putréfier, et devient ce qu'on appelle *cuir*.

Une infusion de noix de galle perd tout son tannin quand on la laisse en contact avec une quantité suffisante de peau animale. 100 p. de peau de vache sèche, saturées complétement de tannin, augmentent de 64 p.

Le corps capillaire et l'épiderme se distinguent du tissu cellulaire proprement dit de la peau; le premier se trouve placé entre l'épiderme et le tissu cellulaire, se compose de vaisseaux et de nerfs, et est le siége du toucher ainsi que de la couleur de la peau.

L'épiderme se rapproche de la substance cornée par les caractères chimiques.

Le tissu cellulaire proprement dit se dissout aisément à chaud dans les acides minéraux dilués, et éprouve par eux la même altération que par la cuisson, c'est-à-dire qu'il se transforme en gélatine ou colle-forte, en devenant alors soluble dans l'eau froide et l'eau tiède.

La matière gélatineuse qu'on obtient en traitant par l'eau

Digitized by Google

bouillante les cartilages interarticulaires, ceux des ligaments, de la cornée de l'œil, etc., diffère par plusieurs propriétés de la gélatine des os et du tissu cellulaire, ainsi que J. Mueller l'a prouvé. (Annales de Poggend. XXXVIII, p. 305.)

Tous les cartilages, les os et les peaux donnent, à la distillation sèche, une certaine quantité de sulfure d'ammonium.

Chondrine (gélatine des cartilages.) — Cette substance, découverte par J. Mueller, s'obtient en faisant bouillir avec de l'eau, pendant 12 à 18 heures, les cartilages des côtes, des ligaments, etc. (Voir plus bas sa composition.)

La solution est peu colorée, et se prend, si elle est assez concentrée, en une gelée limpide et transparente, qui se dessèche en une masse diaphane, compacte, dure, non poreuse et cornée, laquelle se ramollit dans l'eau froide, y devient flexible et gélatineuse, et se redissout complétement dans l'eau bouillante.

La solution est complétement précipitée par l'alun et le sulfate d'alumine en flocons épais, blancs et compactes qui s'agglutinent aisément; de plus, elle est précipitée par l'acétate et le sous-acétate de plomb, le chlorure d'étain, le persulfate de fer, les liquides renfermant du tannin, le chlore, l'alcool, le bichlorure de platine, le bichlorure de mercure.

Tous les acides, sans exception, produisent un précipité dans les solutions de la chondrine; les acides minéraux (sauf les acides arsénique, carbonique, hydrofluorique et sulfureux) redissolvent le précipité quand on les y ajoute en excès. Les acides végétaux, ainsi que l'acide arsénique, déterminent une précipitation qui ne disparaît pas par un excès d'acide.

Le précipité occasionné par les sels de fer, les sels d'alumine et l'acide acétique disparaît par l'addition d'une grande quantité de sel marin ou d'acétate de potasse.

Si l'on maintient les cartilages, pendant 24 heures, en digestion avec de l'acide hydrochlorique dilué, qu'on éloigne l'acide libre par des lavages, il se produit, par l'ébullition

Digitized by Google

de ces corps, une gelée qui se distingue de la gélatine proprement dite et de la chondrine; cette gelée est, après la dessiccation, d'un jaune foncé, peu gluante, feuilletée, et sa solution n'est altérée par aucun des réactifs qui caractérisent la chondrine.

Gélatine (des os et du tissu cellulaire, colle-forte.) — La colle-forte ordinaire se prépare en faisant bouillir plus ou moins longtemps avec de l'eau, à la pression ordinaire ou à une pression plus élevée (à la température de 106—107°), des rognures de peaux, des sabots, des os, de la corne de cerf, des pieds de veau, etc. La solution concentrée, après avoir été clarifiée, se prend, par le refroidissement, en une gelée élastique et tremblotante qui, coupée en plaques minces à l'aide de fils de fer, et complétement desséchée, acquiert ainsi la forme qui caractérise la colle-forte du commerce.

Ce produit renferme des substances solubles dans l'eau froide et dans l'alcool, substances qu'on peut enlever, en laissant la colle se prendre, dans l'eau froide, en une gelée qu'on divise mécaniquement, et qu'on met, après l'avoir nouée dans un linge, en contact avec de l'eau chaude renouvelée de temps à autre. Dès que l'eau ne se colore plus, on laisse la gelée se fondre dans l'eau à une douce chaleur, et l'on en sépare les parties insolubles à l'aide du filtre. On mélange ensuite la solution claire avec son volume d'alcool, qui en précipite la gélatine à l'état de pureté.

Dans beaucoup de localités, on prépare la gélatine en traitant les os par de l'acide hydrochlorique (bien exempt d'acide sulfurique et sulfureux), de manière à en extraire les sels calcaires et à laisser la gélatine sous la forme particulière aux os. Dès que ceux-ci sont devenus assez mous, flexibles et diaphanes, on enlève l'acide par des lavages continus (qui ne font pas d'ailleurs disparaître toute réaction acide); on fait fondre le produit à chaud avec un peu d'eau, et l'on traite la gélatine refroidie comme précédemment.

La gélatine sèche est incolore ou jaunâtre, transparente en fragments minces, vitreuse, assez dure et cassante, élas-

Digitized by Google

tique, sans odeur ni saveur, inaltérable à l'air, plus pesante que l'eau, sans réaction sur les couleurs végétales, insoluble dans l'alcool et l'éther. Elle se ramollit par l'échauffement, fond, et répand, en se décomposant, une odeur particulière.

Soumise à la distillation sèche, la gélatine donne beaucoup de carbonate d'ammoniaque solide (sel de corne de cerf), en laissant un charbon difficile à brûler, ainsi que des cendres composées de phosphate de chaux.

La gélatine se gonfle dans l'eau froide, devient opaque, gélatineuse, élastique, visqueuse sans s'y dissoudre sensiblement; à chaud la dissolution est complète.

1 p. de gélatine donne avec 100 parties d'eau une gelée ferme et tremblotante.

La solution de la gélatine se putréfie promptement en répandant une odeur fort désagréable. On n'a pas encore examiné les produits de cette putréfaction.

Lorsqu'on expose une solution de colle de poisson, faite à chaud et concentrée pendant longtemps, à la chaleur de l'ébullition, dans un vase clos, elle perd peu à peu entièrement la propriété de se prendre en gelée par le refroidissement; par l'évaporation elle donne alors un résidu brun clair, qui devient humide à l'air et prend l'aspect de la térébenthine; ce résidu est fort soluble dans l'eau. Sa solution donne par l'alcool un précipité qui ne se gélatinise plus avec l'eau; l'alcool retient en solution une matière qui fournit par l'évaporation une matière semblable à la térébenthine, soluble en partie dans l'alcool absolu et déliquescente à l'état sec.

Une infusion de noix de galle précipite complétement la colle de poisson. (L. Gmelin.)

Les autres sortes de colle-forte se comportent à peu près comme la colle de poisson; il est évident d'ailleurs que leur qualité varie suivant la durée du traitement des matières animales par l'eau bouillante, et suivant la nature de celle-ci. La colle préparée avec les parties de jeunes animaux (par exemple des pieds de veau), se dissout mieux dans l'eau

Digitized by Google

tiède, et la gélatine qu'on en prépare est moins compacte que celle qu'on obtient avec la peau ou les sabots de mammifères plus âgés.

La colle obtenue avec la raclure de corne de cerf se gélatinise immédiatement après le refroidissement; celle des os ne se prend en gelée que le lendemain; celle des os de poissons ne se gélatinise point. (J. Mueller.)

Le cartilage des os d'un enfant nouveau-né a donné, avant l'ossification, de la chondrine; celle-ci a été aussi trouvée dans les tumeurs des os. (J. Mueller.)

La solution de la gélatine se distingue essentiellement de celle de la chondrine, en ce qu'elle n'est pas précipitée par les acides, l'alun, les sels de plomb, tandis qu'elle se comporte comme la chondrine avec les autres réactifs. Quand on ajoute de l'alcool à une solution de gélatine moyennement concentrée, il s'en sépare une masse blanche, cohérente et élastique, qui se gonfle dans l'eau froide, sans s'y dissoudre.

A chaud, la gélatine se dissout aisément dans les acides étendus, sans perdre sensiblement ses caractères principaux. L'acide sulfurique concentré la décompose à la longue. L'acide nitrique la dissout aussi en la décomposant.

Elle donne avec le tannin une combinaison très remarquable; cette combinaison est si peu soluble dans l'eau que 1/5000 de gélatine est encore accusé dans un liquide par une infusion de noix de galle. Lorsque les solutions sont concentrées, elle se sépare sous la forme de flocons caillebotteux, plus ou moins épais, ou d'une masse molle et élastique, non susceptible de se putréfier. Elle est insoluble dans l'eau, l'alcool et l'éther, soluble à chaud dans une lessive de potasse; après la dessiccation, elle est dure, cassante, très friable et d'une cassure conchoïde.

100 p. de gélatine pure se combinent, en présence d'un excès de tannin des noix de galle, avec 135,2 à 136,5 p. de tannin. Si l'on verse le tannin dans une solution de gélatine pure, on obtient une combinaison qui renferme 85,2 p. de tannin pour 100 p. de gélatine. (Mulder, H. Davy.)

Toutes les substances qui se rapprochent de l'acide quer-

Digitized by Google

citannique par leurs propriétés (l'acide catéchutannique, l'hématoxyline, etc.), précipitent aussi la solution de gélatine.

La gelée de la gélatine se dissout aisément à chaud dans la potasse caustique, et en est considérablement altérée. Si l'on sature la solution par de l'acide acétique et qu'on évapore à siccité, on obtient un résidu soluble dans l'alcool. Par l'ébullition prolongée avec de la potasse concentrée, il se dégage de l'ammoniaque et il se produit une série de corps particuliers.

Chlorite de gélatine. — Lorsqu'on fait passer du chlore dans une solution de gélatine, il se produit au commencement, autour de chaque bulle de gaz, une pellicule blanche, et toute la gélatine finit par être précipitée, à peu près complétement, à l'état de flocons ou de filaments flexibles, élastiques, nacrés, gélatineux et diaphanes. Ce précipité est sans saveur, insoluble dans l'eau et l'alcool, légèrement acide, incapable de se putréfier, soluble dans les alcalis, et développe à l'air, pendant plusieurs jours, du chlore ou de l'acide chloreux; à l'état sec, ce corps est blanc et aisé à réduire en poudre; à l'état humide, il renferme, selon Mulder, les éléments de 1 atome de gélatine (72,6 p. c. de $C_{13}H_{10}N_4O_5$) et de 1 atome d'acide chloreux (27,4 p. c.). Après la dessiccation, il renferme 4 atomes de gélatine pour la même qualité d'acide.

Quand on évapore à siccité la dissolution de cette combinaison dans l'ammoniaque, on obtient un résidu d'où l'alcool extrait du sel ammoniac; ce résidu possède la composition de la gélatine; dissous dans l'eau bouillante, il fournit un liquide qui se prend en gelée par le refroidissement; c'est donc de la gélatine non altérée.

Produits de décomposition de la gélatine par les alcalis caustiques.

Quand on maintient la gélatine en ébullition avec une lessive de potasse concentrée, il se développe beaucoup

d'ammoniaque, et la gélatine se dédouble en un mélange de 4 p. de sucre de gélatine et de 1 p. de leucine. Suivant Boussingault, il ne se formerait dans ces circonstances que du sucre de gélatine.

Dès que le mélange ne développe plus d'ammoniaque, Mulder le neutralise par de l'acide sulfurique, évapore à siccité, épuise le résidu par de l'alcool, chasse l'alcool par la distillation, et purifie le mélange de leucine et de sucre qu'on obtient alors, en le traitant par l'alcool dans lequel la leucine est plus soluble.

Sucre de gélatine. — Ce corps, découvert par Braconnot, cristallise dans l'alcool en prismes assez bien déterminés, et dans l'alcool faible en rhombes qui craquent sous la dent. Les cristaux n'ont ni couleur ni odeur; ils sont inaltérables à l'air, et d'une saveur fort sucrée. A 110° ils ne perdent rien de leur poids; à 178° ils se décomposent en développant de l'ammoniaque.

A 17°5, ce sucre se dissout dans 4,4 d'eau, et dans 930 p. d'alcool de 0,818; il ne se dissout pas dans l'éther. La solution ne réagit pas sur les couleurs végétales.

Avec l'acide sulfurique concentré, le sucre de gélatine donne une solution incolore qui noircit par l'échauffement. L'acide nitrique et l'acide hydrochlorique le dissolvent sans l'altérer.

Sa solution aqueuse n'est précipitée par aucun réactif; quand on la chauffe avec les oxides d'argent, de plomb et de cuivre, ceux-ci s'y dissolvent et forment des combinaisons particulières qu'on peut obtenir cristallisées.

Acide nitro-saccharique. — Ce corps, également découvert par Braconnot, s'obtient comme l'acide nitro-leucique. Il cristallise en prismes un peu aplatis, transparents et incolores, qui fondent par la chaleur et se décomposent sans explosion. Il est fort soluble dans l'eau, insoluble dans l'eau à froid et à chaud, et possède une saveur acide avec un arrière-goût douceâtre. Le zinc et le fer s'y dissolvent avec un dégagement d'hydrogène. Il se combine aux bases en produisant des sels solubles, ordinairement cristallisables.

Digitized by Google

D'après les analyses de MULDER, la composition du sucre de gélatine cristallisé s'exprime par la formule :

$$C_8 H_{14} N_4 O_5 + 2 Aq.$$

Dans les combinaisons de ce corps avec l'oxide de plomb et avec d'autres oxides, les 2 équival. d'eau sont remplacés par leurs équivalents d'oxide métallique. La combinaison plombique a donné, à différentes analyses (MULDER), les rapports :

$$C_8 H_{14} N_4 O_5 + 2 Pb O.$$

Selon le même chimiste, l'acide nitro-saccharique renferme les éléments de 1 at. de sucre de gélatine cristallisé et de 2 atomes d'acide nitrique hydraté :

$$(C_8 H_{14} N_4 O_5 + N_4 O_{10}) + 4 Aq.$$

Dans les sels que cet acide forme avec les oxides métalliques, les 4 éq. d'eau sont remplacés, en totalité ou en partie, par leurs équivalents de base :

Sel de potasse. . $C_8 H_{14} N_4 O_5, N_4 O_{10} + \begin{cases} 2 Aq \\ 2 K O \end{cases}$

Sel d'argent. . . $C_8 H_{14} N_4 O_5, N_4 O_{10} + \begin{cases} 2 Aq \\ 2 Ag O \end{cases}$

Sel de baryte. . . $C_8 H_{14} N_4 O_5, N_4 O_{10} + \begin{cases} Aq \\ 3 Ba O \end{cases}$

Sel de cuivre. . . $C_8 H_{14} N_4 O_5, N_4 O_{10} + \begin{cases} Aq \\ 3 Cu O \end{cases}$

Suivant les recherches de BOUSSINGAULT, le sucre de gélatine renferme :

$$C_{16} H_{30} N_8 O_{11} + 3 Aq.$$

Cette formule présente les mêmes rapports que celle de MULDER ; mais d'après BOUSSINGAULT les 3 atomes d'eau seraient remplacés dans les sels par 4 atomes d'oxide métallique. D'après cela :

Digitized by

Le sucre de gélatine serait	$C_{16}H_{30}N_8O_{11} + 3Aq$	(le double de la formule de MULDER).
La combinaison d'arg.	$C_{16}H_{30}N_8O_{11} + 4AgO$	(*id.* + H_2O)
— de cuivre.	$C_{16}H_{30}N_8O_{11} + 4CuO$	(*id.* + H_2O)
— de plomb.	$C_{16}H_{30}N_8O_{11} + 4PbO$	(*id.* + H_2O)

Pour faire ressortir la différence qui existe entre les analyses de ces deux chimistes, nous dirons que selon la formule de MULDER, la combinaison plombique ($C_8H_{14}N_4O_5 + 2PbO$) devrait renfermer en centièmes 64,24 oxide de plomb, tandis que la formule de BOUSSINGAULT exigerait 63,58 oxide de plomb. Il est à remarquer toutefois que ce dernier chimiste en a lui-même obtenu 64,90 p. c., ce qui se rapproche beaucoup des nombres exigés par la formule de MULDER.

D'après la formule proposée par BOUSSINGAULT pour l'acide nitro-saccharique, ce corps renfermerait, à l'état cristallisé 4 at. d'acide nitrique, 1 at. de sucre de gélatine sec ($C_{16}H_{30}N_8O_{11}$) et 9 at. d'eau. Cet acide se formerait donc par la combinaison de 1 at. de sucre de gélatine cristallisé et de 4 at. d'acide nitrique hydraté avec fixation des éléments de 2 at. d'eau. A 110° cet acide perd (selon B.) 41,2 p. c. d'eau, en prenant une teinte tirant sur le brun; cette perte correspond à 3 at. d'eau de cristallisation.

Voici conséquemment les combinaisons de l'acide nitro-saccharique avec les bases :

		BOUSSINGAULT.		Formule de MULDER prise deux fois.	
Acide cristallisé.	Sucre de gélatine.	$C_{16}H_{36}N_8O_{14}$	—	$C_{16}H_{36}N_8O_{14}$	Acide desséché dans le vide sur de l'acide sulfurique.
	Acide nitrique . .	N_8O_{20}	—	N_8O_{20}	
	Eau.	$H_{12}O_6$	—	H_8O_4	

$$C_{16}H_{48}N_{16}O_{40} = C_{16}H_{34}N_{16}O_{33} + 7Aq - C_{16}H_{44}N_{16}O_{38}$$
$$= C_{16}H_{28}N_{16}O_{30} + 8Aq.$$

Séché à 110° $C_{16}H_{34}N_{16}O_{33} + 4Aq$

Sel d'argent $C_{16}H_{34}N_{16}O_{33} + 4AgO = C_{16}H_{28}N_{16}O_{30} + \left.\begin{matrix}4Aq\\4AgO\end{matrix}\right\}$

$$\text{Sel de potas. } C_{16}H_{34}N_{16}O_{33} + 4KO = C_{16}H_{28}N_{16}O_{30} + \left.\begin{matrix}4Aq\\4KO\end{matrix}\right\}$$

$$\text{Sel de cuivre } C_{16}H_{34}N_{16}O_{33} + \left.\begin{matrix}7Aq\\6CuO\end{matrix}\right\} = C_{16}H_{28}N_{16}O_{30} + \left.\begin{matrix}2Aq\\6CuO\end{matrix}\right\}$$

Les nitro-saccharates se préparent avec facilité soit en dissolvant dans l'acide nitrique les combinaisons du sucre de gélatine avec les bases, soit en dissolvant le sucre de gélatine dans les nitrates correspondants (par exemple, dans le nitrate d'argent, Boussingault; cela prouve dans tous les cas, que dans le sel d'argent la quantité de base n'est pas plus forte que celle qu'il faut pour former un sel neutre avec l'acide nitrique qui y est contenu). Les sels de potasse, d'argent et de cuivre sont cristallisables.

ANALYSES DES MATIÈRES ANIMALES.

Nous donnerons ci-après les analyses qui ont été faites sur la gélatine, la chondrine, la tunique des artères, ainsi que les indications les plus dignes de foi sur la composition des os.

Gélatine.

	Colle de poisson.		Tendons de pieds de veau.	Sclérotique.		Calcul
	Scherer.	V. Gochoever.	Scherer.	Scherer.	Melder.	$C_{48}H_{82}N_{15}O_{18}$.
Carbone. . .	50,557	49,905	50,432	50,995	50,048	50,207
Hydrogène .	6,903	6,725	7,163	7,075	6,560	7,001
Azote	18,790	»	18,370	18,723	18,369	18,170
Oxigène. . .	23,750	»	24,035	23,207	25,023	24,622

Chondrine.

	Des cartilages costaux du veau.	De la cornée.			Calcul
	Scherer.	Scherer.	Melder.	Schroeder.	$C_{48}H_{80}N_{11}O_{20}$.
Carbone. . .	50,196	49,522	50,607	49,57	50,745
Hydrogène .	7,047	7,097	6,578	6,61	6,904
Azote. . . .	14,908	14,399	14,437	»	14,692
Oxigène. . .	27,849	28,982	28,578	»	27,659

* Cette formule a été confirmée par les expériences postérieures de Verloren.

Digitized by Google

	Tunique des artères.		Membrane interne de la coque des œufs de poule.
	Scherer.	Calcul $C_{48} H_{76} N_{11} O_{16}$	Scherer.
Carbone. .	53,571	53,91	50,674
Hydrogène.	7,026	6,96	6,608
Azote. . .	15,360	15,60	16,761
Oxigène. .	24,043	23,53	24,957

Rapports entre les parties minérales et les parties organiques contenues dans les os sains des adultes et des enfants, et dans le tissu osseux.

	Os d'un adulte, d'après Rees.		Os d'un enfant mort-né, d'après Rees.	
	P. minérales.	P. organiques.	P. minérales.	P. organiques.
Fémur	62,49	37,51	57,51	42,49
Tibia.	60,01	39,99	56,52	43,48
Péroné	60,02	39,98	56,00	44,00
Humérus. . . .	63,02	36,98	58,08	41,92
Cubitus. . . .	60,50	39,50	57,59	42,41
Radius	60,51	39,49	56,50	43,50
Os temporal. . .	63,50	36,50	55,90	44,10
Vertèbres . . .	57,42	42,58	»	»
Côtes.	57,49	42,51	53,75	46,25
Clavicule. . . .	57,52	42,48	56,75	42,25
Os iliaque. . .	59,79	41,21	50,50	41,50
Omoplate . . .	54,51	45,49	56,60	43,40
Sternum. . . .	56,00	44.00	»	»
Métatarse du grand orteil. .	56,53	43,47	»	»

	Tissus osseux.	
	P. minérales.	P. organiques.
Dans la tête du fémur.	60,81	39,19
Dans une côte	53,12	46,88

Digitized by Google

	Os d'homme, d'après Sébastian.	
	P. minérales.	P. organiques.
Crâne.	60,00	40,00
Humérus, fémur, tibia . . .	63,34	36,00
Tissu cellul. de la tête du tibia.	66,66	33,34

	d'après Frerichs.	
Os pariétal d'un adulte . . .	68,5	31,5
— d'un enfant de 3 ans.	66,3	33,7
Portion pierreuse du temporal d'un adulte	68,0	32,0
Maxillaire infér. d'un enfant de 3 ans.	62,8	37,2
Sternum d'un adulte. . . .	64,7	35,3
Côtes d'un adulte.	65,3	34,7
Humérus d'un adulte. . . .	68,3	31,7
Humérus et cubitus d'un fœtus de 8 mois.	63,2	36,8
Radius d'un adulte.	66,3	33,7
Radius d'un garçon de 10 ans.	65,5	34,5
Tibia d'un adulte.	66,2	33,8
Péroné	66,5	33,5
Excroiss. carieuse d'un autre péroné.	61,2	38,8
Métatarse d'un adulte. . . .	65,9	34,1
Rotule.	63,7	36,3
Vertébr. lomb. d'un adulte. .	60,5	39,5

Rapports entre le carbonate et le phosphate calcaires dans les os spongieux et les os compactes, suivant Frerichs.

	Os spongieux.		Os compactes.	
	1.	2.	1.	2.
Substances organiques.	38,22	37,42	31,46	30,94
Phosphates terreux. . .	50,24	51,38	58,70	59,50
Carbonate de chaux. . .	11,70	10,89	10,08	9,46

Digitized by Google

Rapports entre les parties animales et les substances terreuses.

	Schreyer.			H. Davy.	
	Enfant.	Adulte.	Vieillard.	Enfant.	Adulte.
Subst. animales.	47,20	20,18	12,2	53	12,2
Subst. terreuses.	48,48	74,84	84,1	47	48,1
	95,68	95,02	96,3	100	99,5

	Berzélius.		Marchand.
	Os d'homme.	Os de bœuf.	Os de la cuisse.
Cartilage, soluble dans l'eau. . .	32,17	33,30	»
Vaisseaux	1,13	33,30	1,01
Cartilage, soluble dans l'acide hydrochlorique.	»	»	27,23
Cartilage, insoluble dans l'acide hydrochlorique.	»	»	5,02
Phosphate calcaire basique. . .	»	»	52,26
Phosphate, avec un peu de fluorure de calcium.	53,04	57,35	»
Fluorure de calcium.	»	»	1,00
Carbonate de chaux.	11,30	3,85	10,21
Phosphate de magnésie. . . .	1,16	2,05	1,05
Soude, avec un peu de sel marin.	1,20	3,45	»
Soude.	»	»	0,92
Chlorure de sodium.	»	»	0,25
Oxides de fer et de manganèse, perte.	»	»	1,05
	100,00	100,00	100,00

Analyses d'os malades.

(*a*) D'individus affectés d'ostéomalacie.

	Bostock.	Proesch.		Bogner.			
	Epine dorsale.	Epine dorsale.	Côtes.	Crâne.	Radius.	Fémur.	Rotule.
Cartilage.	79,75	74,64	49,77	65,85	63,42	69,77	70,60
Phosphate de chaux	13,60	13,25	33,60	26,92	28,11	23,50	23,23
— de magnésie.	0,82	»	»	0,98	1,07	0,97	0,94
Carbonate de chaux	1,13	5,95	4,60	5,40	6,35	5,07	5,03
Sulfate de chaux et de soude.	4,70	0,90	0,40	»	»	»	»
Matière grasse. . .	»	5,26	11,63	»	»	»	»
Soude, fer, manganèse.	»	»	»	0,85	1,05	0,69	0,64

	Marchand.			
	Epine dorsale.	Radius.	Fémur.	Sternum.
Cartilage	75,22	71,26	72,20	61,20
Matière grasse.	6,12	7,50	7,20	9,34
Phosphate de chaux. . .	12,56	15,11	14,78	21,35
— de magnésie. .	0,92	0,78	0,80	0,72
Carbonate de chaux. . .	3,20	3,15	3,00	3,70
Sulf. de chaux, s. de soude.	0,98	1,00	1,02	1,60
Fluorure de calc., chlor. de sod., fer, perte. . . .	1,00	1,20	1,60	2,01

(*b*) D'individus arthritiques.

	Os de la cuisse.	Os de l'avant-bras.
Substance animale . . .	46,32	45,96
Phosphate de chaux. . .	42,12	43,18
Carbonate de chaux. . .	8,24	8,50
Phosphate de magnésie. .	1,01	0,99
Fluorure de calcium, soude, sel marin et perte. . .	2,31	1,37

Digitized by Google

(c) Concrétion de l'os de la cuisse chez un enfant rachitique.

	Marchand.
Urate de soude.	54,20
Urate de chaux.	2,12
Carbonate d'ammoniaque .	7,86
Chlorure de sodium. . .	14,12
Eau.	6,80
Substance animale . . .	52,53
Perte.	2,37
	100,00

R. D. Thomson a donné le nom de *pyropine* à une substance d'un beau rouge de rubis qu'il a trouvée dans la partie pourrie des défenses d'un éléphant ; elle est insoluble dans l'eau, mais elle s'y ramollit ; elle fournit 0,52 p. c. d'une cendre rouge, et renferme (d'après deux analyses) : 53,53 — 53,50 carbone ; 7,52 — 7,66 hydrogène ; 39,15 — 38,84 azote, oxigène, etc.

Rapport entre les parties minérales et les parties organiques dans les os des animaux.

	Sébastian.	
	P. minérales.	P. organiques.
Os long de lézard.	60,0	40,0
Côtes de couleuvre.	50,0	50,0
Écaille de tortue.	57,5	42,5
Opercule de sole.	60,0	40,0
Clavicule furculaire du canard. .	55,0	45,0
Os du pénis d'un phoque. . . .		
— d'un morse. . . .	56,3	43,7
Os de dauphin.	60,0	40,0

Digitized by Google

Rapport entre le phosphate et le carbonate calcaires, d'après Barros.

	Phosphate de chaux.	Carbonate de chaux.	Pour 100 p. de phosphate de chaux
Os de lion. . . .	95,0	2,5	2,03
Os de brebis. . .	80,0	19,3	24,12
Os de poulet. . .	88,9	10,4	11,70
Os de grenouille. .	95,2	2,4	5,76
Os de poisson. . .	91,9	5,3	2,52

Analyses d'os de poisson.

	Chevreul.	Duménil.	Marchand.	
	Crâne de morue.	Os de brochet.	Epine dorsale de requin.	Crâne d'une grande raie.
Substance animale. .	43,94	37,36	57,07	78,46
Phosphate de chaux. .	47,96	55,26	32,46	14,20
Sulfate de chaux. . .	»	»	1,87	0,83
Carbonate de chaux. .	5,50	6,16	2,57	2,61
Phosphate de magnésie	2,00	»	1,03	»
Sulfate de soude. . .	»	»	0,80	0,70
Soude et chlorure de sodium.	0,60	1,22	3,00	2,46 (sel marin)
Fluor. de calc., silice, alumine, fer et perte.	»	»	1,20	»
Fluor. de calc., phosph. de magnésie et perte.	»	»	»	0,74
	100,00	100,00	100,00	100,00

BILE.

Le liquide sécrété par la vésicule biliaire, et qui porte le nom de *bile*, possède une réaction légèrement alcaline et une consistance oléagineuse et épaisse; sa couleur, d'un jaune doré ou verdâtre, devient plus foncée au contact de l'air. La bile se mélange avec l'eau en toutes proportions, en donnant un liquide qui mousse comme de l'eau de savon;

Digitized by Google

sa saveur est très amère, très persistante et d'un arrière-goût douceâtre.

Desséchée au bain-marie, la bile se dissout aisément dans l'alcool avec une couleur vert foncé sale, rouge par transmission, en laissant une substance azotée (mucus) qui se gonfle dans l'eau comme de la gelée. On peut obtenir la bile parfaitement incolore en mettant sa solution alcoolique en digestion avec du noir animal; on peut aussi la dépouiller de la matière colorante en la mélangeant avec précaution avec de l'eau de baryte, qui produit avec la matière colorante une combinaison insoluble. (Berzélius.)

La bile renferme en outre de la cholestérine, dont on la prive aisément en mélangeant avec deux fois son volume d'éther, une solution de bile dans l'alcool concentrée et décolorée par le charbon animal; la bile, n'étant pas soluble dans l'éther, se sépare de cette manière sous la forme d'un sirop épais; la cholestérine reste en dissolution dans l'éther, et cristallise par l'évaporation en feuillets d'un blanc éclatant. Après avoir été privée de matières colorantes et grasses, la bile donne par la dessiccation une masse solide et friable semblable à la gomme arabique, et qui se redissout dans l'eau et l'alcool absolu sans troubler la solution et sans laisser de résidu. L'hydrate de potasse sépare la bile de sa solution aqueuse sous la forme d'un sirop épais qui a la consistance de la térébenthine.

L'acide acétique et l'acide oxalique n'altèrent pas sa solution aqueuse; mais les acides minéraux y déterminent, tantôt immédiatement, tantôt par un repos prolongé, un trouble laiteux, en même temps qu'il se sépare un liquide sirupeux; une partie de l'acide minéral se trouve alors combinée avec de la soude.

L'acétate de plomb et le nitrate d'argent précipitent la solution de la bile purifiée par le procédé précédent.

Une solution de bile purifiée est *complétement* précipitée par l'acétate de plomb tribasique, de manière qu'il ne reste en dissolution qu'une quantité de substance organique correspondant à la solubilité de la combinaison plombique;

Digitized by Google

un excès d'acétate de plomb redissout une partie du précipité (Enderlin, J.-L.), sauf une certaine quantité de chlorure et de phosphate de plomb; ce précipité se dissout entièrement dans l'alcool.

Une solution aqueuse de bile est immédiatement précipitée par l'acétate de plomb neutre, tandis que le liquide prend une réaction fort acide. Une solution de bile additionnée d'acide acétique n'est point précipitée par l'acétate de plomb. D'après cela, on voit que l'acide, qui devient libre quand on précipite la bile par de l'acétate de plomb neutre, empêche que ce sel précipite la totalité de la matière organique. Si l'on neutralise l'acide par un alcali, l'acétate neutre produit un nouveau précipité, et la liqueur redevient acide. Par la même raison, le sous-acétate de plomb occasionne un nouveau précipité dans les solutions de bile qui avaient été complétement précipitées par le sel neutre.

Si l'on précipite une solution aqueuse de bile par de l'acétate de plomb neutre, qu'on y ajoute ensuite du sous-acétate, une grande partie de la bile reste dissoute dans l'acétate excédant et ne peut en être précipitée par les sels de plomb. La partie qui reste ainsi en dissolution avait été considérée par L. Gmelin et par Berzélius comme une substance particulière, que ces chimistes ont décrite sous le nom de *sucre biliaire* ou de *biline*, quoique ce ne fût que de la bile pure qui ne pouvait pas se précipiter dans ces circonstances. Une solution de bile dans l'eau, mélangée avec de l'eau sucrée et de l'acide sulfurique concentré, se colore en pourpre (Kessenhofer). C'est une des réactions les plus belles et les plus sûres de la bile.

La bile brute ne laisse pas de carbonate de soude quand on la dissout dans l'alcool; ce n'est donc pas à ce sel qu'il faut attribuer la réaction alcaline de la bile.

Dissoute dans l'alcool et desséchée dans le vide sur de l'acide sulfurique, la bile brute donne, par la combustion, une cendre blanche ou jaunâtre qui fait fortement effervescence par les acides, et qui se compose en majeure partie de carbonate de soude; toutefois il y a aussi des traces de

Digitized by Google

fer (ENDERLIN), de phosphate de soude (THÉNARD, ENDERLIN) et de sel marin. Humectée avec de l'acide sulfurique et soumise à la calcination, cette cendre s'élevait à 16,5 p. c. du poids de la bile. (DEMARÇAY.)

La bile dépouillée de matière grasse et de matière colorante (par la baryte) fournit par la calcination 11,7 de cendres, composées de 11,16 carbonate de soude (ainsi que de quantités appréciables de potasse, ENDERLIN) et de 0,54 sel marin. (KEMP.)

Voici la composition de la bile purifiée de matière colorante et d'acides gras :

	KEMP.			ENDERLIN.	THEYER et SCHLOSSER.		
Carbone . . .	58,46	58,46	59,9	58,28	58,00	58,49	59,48
Hydrogène .	8,30	8,81	8,9	9,20	8,09	8,48	8,47
Azote	3,70	25,76					
Oxigène . . .	22,64						
Soude	6,53	6,53					
Sel marin. . .	0,37	0,54					

Après déduction des parties minérales, on obtient pour la composition du corps combiné avec la soude :

Carbone . . .	65,7
Hydrogène. . .	8,9
Azote. . . .	5,9
Oxigène . . .	25,5

Si l'on admet que la soude reste, après la combustion, à l'état de carbonate de neutre, 100 p. de bile pure devraient renfermer 64,9 p. de carbone.

Il résulte de la composition précédente que la bile est la combinaison sodique d'un corps azoté qu'on a tout lieu de compter parmi les acides, en ce qu'il possède la propriété de neutraliser la soude. La plus faible quantité d'acide acétique suffit pour détruire la réaction alcaline que possède ordinairement la bile; il est beaucoup de cas cependant où elle n'est point alcaline. Nous appellerons ce corps *acide bilique*.

Digitized by Google

Acide bilique.

Voici comment on opère pour obtenir ce corps à l'état de pureté.

Dans une solution alcoolique de 8 p. de bile sèche et purifiée, on fait dissoudre à chaud 1 p. d'acide oxalique effleuri; on porte à l'ébullition, et on abandonne le mélange au repos pendant dix à douze heures. Pendant que l'acide oxalique se dissout, il se sépare immédiatement une bouillie blanche d'oxalate de soude en cristaux déliés et dont la quantité augmente encore par le refroidissement.

Dès qu'il ne s'y dépose plus rien de cristallin, on filtre le liquide, on l'étend d'un peu d'eau, et on le met en digestion avec du carbonate de plomb, jusqu'à disparition de toute réaction propre à l'acide oxalique. L'excès de plomb est enlevé par l'hydrogène sulfuré; ensuite on évapore à siccité au bain-marie.

On obtient le même corps en dissolvant la bile dans l'alcool absolu et saturant le liquide par le gaz hydrochlorique sec, en évitant avec soin qu'il ne s'échauffe. Toute la soude de la bile se trouvera complétement séparée, si l'éther n'y forme plus de précipité cristallin. Après avoir séparé le sel marin, on chasse la plus grande partie de l'acide hydrochlorique par l'évaporation au bain-marie; on y ajoute un peu d'eau, de manière qu'il se produise deux couches : l'une aqueuse et acide fort chargée d'acide hydrochlorique, l'autre constituée par un dépôt mou et résinoïde d'acide bilique, insoluble dans l'acide minéral dilué. On dissout ce dépôt dans l'alcool, et l'on y ajoute peu à peu de l'oxide de plomb en poudre fine, jusqu'à ce que le liquide donne les réactions du plomb, qu'on enlève alors par l'hydrogène sulfuré.

Enfin on peut aussi précipiter par du sous-acétate de plomb la bile purifiée, laver le précipité résinoïde et le décomposer par du carbonate de soude, et précipiter le bilate de soude par un excès d'acide sulfurique. On enlève tout le sulfate de soude en pétrissant le produit avec de l'acide sulfurique dilué; puis on dissout le dépôt résineux dans l'eau pure, on

Digitized by Google

y ajoute du carbonate de plomb pour enlever l'acide sulfurique, et l'on sépare par l'hydrogène sulfuré le plomb qui est entré en dissolution. (BERZÉLIUS.)

DEMARÇAY prescrit de laver avec soin le précipité plombique, de le dissoudre dans l'alcool, de décomposer la solution par l'hydrogène sulfuré, de séparer le sulfure de plomb par le filtre, et d'évaporer la liqueur à siccité.

Selon DEMARÇAY, on peut aussi dissoudre dans 100 p. d'eau l'extrait alcoolique de la bile et évaporer au bain-marie, après y avoir ajouté 2 p. d'acide sulfurique étendu de 10 p. d'eau; quand le liquide forme des gouttes oléagineuses à la surface, on le laisse refroidir.

L'acide bilique se sépare alors à l'état d'un liquide visqueux, qui possède la consistance de la térébenthine. On enlève la masse figée qui surnage (c'est un mélange de cholestérine, d'acide margarique et oléique), et l'on continue d'évaporer le liquide acide et aqueux, de manière à obtenir par le refroidissement de nouvelles quantités d'acide bilique. On continue ainsi jusqu'à ce que le liquide soit réduit au quart de son volume primitif, on recueille l'acide, on le lave avec de l'acide sulfurique un peu dilué et on le purifie d'acide comme précédemment.

Suivant THEYER et SCHLOSSER, on précipite la bile pure par du sous-acétate de plomb, on porte le précipité à l'ébullition avec de l'eau, et l'on y ajoute peu à peu de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que le précipité ait perdu sa consistance emplastique. On filtre ensuite le liquide, et l'on sépare par l'hydrogène sulfuré le plomb resté en solution.

L'acide bilique préparé d'après ces différentes méthodes a besoin d'être purifié; pour en séparer les acides gras, on le dissout dans très peu d'alcool, et on l'en précipite par l'éther, qui retient les acides gras en dissolution.

Desséché au bain-marie ou dans le vide sur l'acide sulfurique, l'acide bilique, préparé avec de la bile décolorée, est incolore ou légèrement jaunâtre, de l'aspect de la gomme, aisé à réduire en poudre, d'une consistance résineuse; sa poudre attire promptement l'humidité de l'air et s'agglo-

Digitized by Google

mère. Il est très amer, se dissout aisément dans l'alcool, est insoluble dans l'éther, et se dissout dans l'eau en toutes proportions.

Ses solutions possèdent une réaction fort acide; la solution aqueuse et diluée reste limpide et incolore après plusieurs jours de repos; l'acide acétique ne la précipite pas; l'acide hydrochlorique ou sulfurique dilué la rend laiteuse, et détermine la formation de gouttes oléagineuses qui s'attachent aux parois du vase; un excès d'acide hydrochlorique ou sulfurique fait immédiatement disparaître le trouble occasionné d'abord. Le précipité qui se forme dans une solution aqueuse par les acides minéraux se dissout dans l'eau aisément et d'une manière complète.

L'acide bilique n'est point volatil; chauffé sur une lame de platine, il fond, se boursoufle, brûle avec une flamme très fuligineuse, en laissant un charbon volumineux qui, s'il est exempt de bases alcalines, finit par se consumer sans laisser de résidu. L'acide préparé avec l'acide sulfurique d'après les procédés de Demarçay laisse un résidu fort alcalin.

Quand l'acide bilique donne une cendre alcaline, il renferme encore de la bile non décomposée qui reste en dissolution, lorsqu'on enlève l'acide sulfurique excédant par l'oxide de plomb. Moins la séparation de la soude est complète, plus aussi il reste de bile dans le liquide. Il est aisé de voir que c'est bien de la bile, puisque cette partie soluble fournit par l'acide sulfurique les mêmes produits que la bile elle-même; elle est précipitée par le sous-acétate de plomb et donne du carbonate de soude par la calcination.

Demarçay et Dumas ont obtenu les résultats suivants à l'analyse de l'acide bilique incomplétement purifié des bases alcalines (l'azote avait été déterminé à l'état de gaz) :

	I.	II.	III.	Dumas.
Carbone. .	63,818	63,707	63,568	63,5
Hydrogène.	9,054	8,821	8,854	9,3
Azote. . .	3,349	3,255	»	3,3
Oxigène. .	23,779	24,217	»	23,9

Digitized by Google

Theyer et Schlosser ont obtenu les nombres suivants par l'analyse de l'acide bilique, préparé en décomposant la solution alcoolique du sel de plomb par l'hydrogène sulfuré :

	I.	II.	III.
Carbone. .	63,70	63,76	63,98
Hydrogène .	8,34	8,50	8,58
Azote. . .	3,97	3,45	»
Oxigène. .	23,49	24,29	»

Si l'on compare ces nombres avec ceux qui ont été obtenus par Kemp, Theyer, Schlosser et Enderlin, à l'analyse de la bile pure (l'azote y a été déterminé à l'état d'ammoniaque), on acquiert la certitude que l'acide bilique (choléique ou bilifellique) de la bile de bœuf est une matière qui présente une composition constante, car les analyses en ont été faites à diverses époques et sur des produits bien différents; ces analyses indiquent aussi que l'acide bilique renferme les mêmes éléments dans les mêmes proportions (sauf l'azote déterminé d'après une méthode défectueuse et l'eau qui a déplacé la soude) que la combinaison organique contenue dans la bile elle-même.

Lorsqu'on traite une dissolution alcoolique de bile pure par de l'acide oxalique, ainsi que nous l'avons indiqué plus haut, qu'on sépare par le filtre l'oxalate de soude qui s'est déposé, et qu'on sature par du carbonate de chaux la liqueur étendue d'eau, on obtient le bilate de chaux légèrement acide; le carbonate de soude en sépare toute la chaux, de manière qu'il reste du bilate de soude en dissolution.

Lorsqu'on précipite par du sous-acétate de plomb de la bile purifiée, qu'on dissout le précipité dans l'alcool afin d'en séparer le chlorure et le phosphate de plomb, qu'on évapore à siccité, et qu'on met le bilate de plomb en digestion avec du carbonate de soude, on obtient également du bilate de soude. Ce liquide étant évaporé et le résidu dissous dans l'alcool absolu, l'excès de carbonate de soude reste à l'état insoluble, tandis que le bilate de soude se dissout. A

Digitized by Google

l'état sec, ce sel de soude présente l'aspect d'une gomme incolore, ou d'une colophane jaunâtre, et possède toutes les propriétés de la bile pure; il présente une réaction très légèrement alcaline, et ne précipite pas par un mélange d'acide acétique et d'acétate de plomb. Quand on le mélange avec une solution d'acétate de plomb neutre, il se produit un précipité blanc et résineux, après la séparation duquel le liquide présente une réaction acide; une addition de sous-acétate de plomb y détermine alors la formation d'un nouveau précipité résinoïde.

Une dissolution alcoolique de bilate de soude ne donne pas de précipité avec une dissolution alcoolique d'acétate ou de sous-acétate de plomb.

Le nitrate d'argent y occasionne un précipité blanc soluble dans l'eau bouillante.

Si l'on sature la solution aqueuse par de l'hydrate de potasse, le bilate de soude se sépare sous la forme d'un liquide qui a la consistance de la térébenthine.

Les acides minéraux étendus troublent sa solution et en séparent des gouttes huileuses, qui disparaissent par un excès d'acide. La seule différence qu'il y ait entre ce sel et la bile, c'est que celle-ci n'est point troublée à froid par les acides minéraux dilués, et ne sépare l'acide bilique que par l'effet d'une chaleur modérée; l'acide mis en liberté offre d'ailleurs dans les deux cas des propriétés identiques.

Le bilate de soude obtenu avec le sous-bilate de plomb et le carbonate de soude, d'après le procédé indiqué, renferme, suivant Theyer et Schlosser :

Carbone . .	59,15	60,12
Hydrogène. .	8,6	8,64
Azote. . .	5,33	
Oxigène. . .	21,97	
Soude. . .	6,95	

Ces analyses fournissent la preuve la plus rigoureuse de

Digitized by Google

ce que ce corps, combiné dans le sel de plomb avec l'oxide de ce métal, renferme, sauf la soude, tous les éléments dans les mêmes proportions que la bile. Ce sel de plomb est donc de la bile dans laquelle la soude est remplacée par 2 équiv. d'oxide de plomb. (Theyer et Schlosser.) D'après cela, on ne saurait douter que la bile ne soit la combinaison sodique d'un acide organique qu'on peut séparer de la base pour la combiner de nouveau avec la soude, de manière à former un sel parfaitement identique avec la bile.

Bilate acide de soude ; substance biliaire d'après l'ancienne manière de voir de Berzélius ; *acide bilifellique* , avec un excès de biline, suivant son opinion récente. — Lorsqu'on décolore avec soin une solution alcoolique de bile par de l'eau de baryte, et qu'après avoir filtré, on ajoute de l'acide sulfurique au liquide limpide, il s'en sépare l'excès de baryte ainsi que le sulfate de soude. Si l'on enlève l'acide sulfurique par du carbonate de plomb et le plomb entré en dissolution par l'hydrogène sulfuré, et qu'on évapore le liquide, il reste une masse à peine jaunâtre, sans odeur, de la saveur de la bile, et qu'on purifie d'acides gras en la traitant par l'éther. Elle attire l'humidité de l'air, se dissout aisément dans l'eau et l'alcool en toutes proportions, mais ne se dissout pas dans l'éther ; la solution aqueuse rougit le tournesol. (Berzélius.) Elle donne par la calcination des cendres toujours fort alcalines.

Si, d'après Berzélius, on purifie la solution alcoolique de la bile, à l'aide de l'acide sulfurique, des bases que cet acide peut précipiter, qu'on sature ensuite par du carbonate de soude, et qu'après avoir desséché la masse, on la traite par l'alcool, celui-ci dissout un sel de soude dont les propriétés sont identiques avec celles de la bile pure ; sa solution n'est point troublée par l'acide acétique ni par un excès d'acide hydrochlorique ; elle fournit 11,5 cendres, renfermant 11,13 carbonate de soude et 0,37 sel marin.

L'analyse élémentaire a donné (Kemp) :

Digitized by Google

Carbone . .	58,80	60,38
Hydrogène. .	8,51	8,74
Azote. . .	3,40	3,74
Oxigène Soude Sel marin	29,29	27,14

Les nombres précédents prouvent que la bile pure, traitée par l'acide sulfurique, n'éprouve pas d'autre altération qu'en ce qu'elle perd une partie de sa base. En la combinant de nouveau avec la soude, on obtient la composition primitive.

Si l'on traite par de l'oxide de plomb la solution aqueuse du bilate acide de soude, préparé d'après Berzélius, la masse devient emplastique, l'acide libre se combine avec l'oxide de plomb, tandis que le bilate neutre de soude, c'est-à-dire la bile, reste en dissolution, en conservant toutes ses propriétés; en effet, le sous-acétate de plomb en précipite complétement toute la substance amère.

Berzélius, qui ne connaissait pas la propriété que possède la bile pure d'être entièrement précipitée de sa solution aqueuse par le sous-acétate de plomb, avait pris le corps resté en dissolution pour un principe particulier, auquel il a donné le nom de biline; mais cette biline ne possède aucune propriété qui puisse la distinguer de la bile pure. (Enderlin.) Aussi l'analyse de la biline, préparée d'après la méthode de Berzélius, a fourni des nombres qui prouvent l'identité parfaite de la biline et de l'acide bilique. (Theyer et Schlosser.)

Par l'action des acides minéraux, l'acide bilique éprouve une métamorphose complète; il se forme alors de l'*acide choloïdique* qui se sépare à l'état insoluble, tandis que le liquide retient de l'ammoniaque et de la taurine en dissolution.

Bilate de plomb basique. — Le précipité blanc qui se forme, dans la bile purifiée, par le sous-acétate de plomb,

Digitized by Google

s'agglutine comme une résine à une douce chaleur, et se laisse malaxer dans l'eau chaude comme un emplâtre. Quand on la dissout dans l'alcool, il reste du phosphate de plomb et du chlorure de plomb. La combinaison plombique renferme, suivant THEYER et SCHLOSSER :

Carbone. . . .	40,78	40,28
Hydrogène . .	5,92	5,75
Azote	1,92	
Oxigène. . . .	15,24	
Oxide de plomb.	30,14	

En versant le sous-acétate de plomb dans une solution de l'acide bilique, mélangée avec un peu d'ammoniaque, THEYER et SCHLOSSER ont obtenu un second sel plombique, dont l'analyse a conduit aux nombres suivants : 36,69 — H 5,16, N 2,01, O 12,85, Pb O 43,19. La quantité de plomb contenue dans ce sel est plus grande que dans l'autre ; mais la proportion relative entre les autres éléments reste la même.

Le bilate de plomb est aisément décomposé par l'acide sulfurique étendu, ainsi que par l'hydrogène sulfuré ; l'acide bilique, en s'unissant alors à l'eau, empêche la séparation du sulfure de plomb ; toutefois elle s'effectue aisément par une addition d'alcool. (THEYER et SCHLOSSER.)

Produits de décomposition de la bile.

Acide choloïdique. — Lorsqu'on dissout 1 p. de bile pure dans 5 ou 6 p. d'acide hydrochlorique moyennement concentré, et qu'on maintient la solution pendant quelque temps en ébullition, l'acide bilique se décompose, et par le refroidissement il se sépare une masse solide et résineuse, insoluble dans l'eau, et qu'on peut aisément purifier de l'acide hydrochlorique en la traitant par l'eau bouillante. On enlève les matières grasses qu'elle pourrait contenir, en la dissolvant dans l'alcool, ajoutant de l'éther et mélangeant avec de l'eau ; l'éther, en se séparant alors, maintient la matière grasse

en dissolution. Après avoir enlevé la solution éthérée, on évapore, et on lave le résidu à plusieurs reprises avec de l'eau.

Ce résidu constitue la substance désignée par DEMARÇAY sous le nom d'acide choloïdique ; il possède l'aspect de la poix jaune ou brune, se ramollit et se laisse pétrir déjà par la chaleur de la main, ne se liquéfie complétement qu'au-dessus de 100°, se dissout aisément dans l'alcool faible, est insoluble dans l'éther et très peu soluble dans l'eau.

La solution alcoolique possède une saveur amère et une réaction acide très forte ; elle décompose les carbonates alcalins avec effervescence.

Ses combinaisons avec les alcalis sont très solubles ; les acides minéraux en précipitent l'acide choloïdique.

Cet acide ne renferme pas d'azote. Suivant les analyses de DEMARÇAY et de DUMAS, il renferme * :

	DEMARÇAY.			DUMAS.	
Carbone. .	73,522	73,301	73,156	73,3	(Voyez plus bas l'analyse de THEYER et SCHLOSSER.)
Hydrogène.	9,577	9,511	9,477	9,7	
Oxigène. . .	26,901	27,188	27,367	27,0	

THEYER et SCHLOSSER ont observé que par l'action d'une solution concentrée d'acide oxalique dans l'eau sous l'influence de la chaleur, la bile se transforme aussi en acide choloïdique

Les combinaisons de l'acide choloïdique avec l'oxide de zinc, de manganèse, de fer, de plomb et d'argent constituent des précipités floconneux, qui deviennent grenus par l'échauffement et se ramollissent à 80°.

En traitant la bile par l'acide nitrique, THEYER et SCHLOSSER ont obtenu un acide gras, dont le sel d'argent renfermait C 29,84, H 3,55, O 15,96, Ag O 52,65. En répétant cette expérience, THEYER et SCHLOSSER n'ont pas pu reproduire ce corps.

Taurine. — Formule : $C_4 N_2 H_{14} O_{10}$ (DEMARÇAY, DUMAS).

* L'acide choloïdique analysé par DEMARÇAY contenait un peu de sel marin.

Digitized by Google

— Ce corps a été découvert par L. Gmelin. Il se rencontre, en société de sel ammoniac et de sel marin, dans le liquide acide d'où l'acide choloïdique s'est déposé. Par l'évaporation de celui-ci, la plus grande partie du sel marin se dépose à l'état cristallisé, et l'on peut aisément obtenir la taurine en mélangeant les dernières eaux-mères avec 4 ou 5 fois leur volume d'alcool, et abandonnant le liquide à lui-même. Par l'addition de l'alcool, la taurine se sépare ordinairement sous la forme d'une bouillie composée de fines aiguilles, qu'on lave à l'alcool, et qu'on purifie par plusieurs cristallisations dans l'eau.

La taurine constitue de gros prismes à 4 faces, limpides, souvent tronquées sur les arêtes, de manière à former des prismes hexagones. Les cristaux sont plus pesants que l'eau, plus légers que l'acide sulfurique, craquent sous la dent, n'ont point d'odeur, possèdent une saveur fraîche, ni douce ni salée, sont sans réaction sur les couleurs végétales, ne s'altèrent point à l'air, et se conservent à 100° sans se décomposer.

Soumise à la distillation sèche, la taurine brunit et se boursoufle, en développant une huile empyreumatique brune et épaisse, ainsi qu'une petite quantité d'un liquide aqueux doué d'une saveur douceâtre et empyreumatique, rougissant le tournesol, développant de l'ammoniaque par la potasse et rougissant le perchlorure de fer (acétate d'ammoniaque? L. Gmelin). Chauffé à feu nu, il fond en s'épaississant, développe une odeur semblable à celle de l'indigo qui se charbonne, et laisse un charbon spongieux aisé à brûler. La solution de la taurine dans l'acide sulfurique peut être portée à l'ébullition sans se décomposer et sans noircir.

L'acide nitrique bouillant ne l'altère pas.

La taurine se dissout dans 15 1/2 p. d'eau à 15°, plus aisément dans l'eau bouillante ; elle est insoluble dans l'alcool absolu ; toutefois elle se dissout dans 515 p. d'alcool de 36° B. à 120, et un peu mieux à chaud.

Sa solution aqueuse n'exerce aucune action sur les sels métalliques ; la potasse et la chaux n'en développent pas d'ammoniaque.

Digitized by Google

La taurine renferme les éléments de l'oxalate d'ammoniaque acide : $2\ C_2\ O_3 + N_2\ H_8\ O + 3\ Aq$.

Action des alcalis sur la bile. — L'hydrate de potasse ajouté à une solution aqueuse de fiel de bœuf en sépare toute la bile sous la forme d'un sirop qui vient se rendre à la surface ; ce caractère range la bile à côté des savons.

Acide cholinique. — Lorsqu'on maintient en fusion, dans une capsule d'argent, 1 p. de bile avec 2 ou 3 p. d'hydrate de potasse en y ajoutant souvent de petites quantités d'eau, et cela pendant tout le temps qu'il se dégage de l'ammoniaque ; qu'on enlève l'excès de potasse par l'eau (si l'on emploie peu d'eau, le nouveau savon ne se dissout pas dans la lessive); qu'on dissout ensuite dans plus d'eau le savon produit et qu'on y ajoute de l'acide acétique, le liquide devient laiteux, et il s'en sépare, par le repos, un corps résinoïde, friable et d'un blanc grisâtre, qui, très souvent, acquiert déjà dans l'eau une texture cristalline.

On lave le précipité, on le dessèche, et on le met en digestion avec l'éther, qui dissout aisément l'acide cholinique. On ajoute un peu d'alcool à l'éther et l'on abandonne le liquide à l'air ; par l'effet de l'évaporation, l'acide cholinique s'y dépose alors en gros tétraèdres transparents ou en fines aiguilles, qu'on obtient entièrement incolores par une nouvelle cristallisation.

Les cristaux perdent à l'air leur transparence, en devenant mats et opaques; ils se dissolvent aisément dans l'alcool et l'éther, très peu dans l'eau. Les dissolutions rougissent le tournesol, décomposent les carbonates avec effervescence et possèdent une saveur amère.

Chauffé à l'air, l'acide cholinique s'enflamme et brûle comme un acide gras, en laissant un abondant résidu de charbon. Il n'est pas volatil, et donne, à la distillation sèche, des produits particuliers qui n'ont pas encore été examinés. Il ne renferme pas d'azote.

Si l'on dissout dans l'eau le savon produit par la fusion de la bile avec la potasse, qu'on y ajoute de l'acide acétique et qu'on agite le mélange avec deux ou trois fois son volume

Digitized by Google

d'éther, celui-ci enlève l'acide cholinique au liquide aqueux; cet acide se dépose alors en cristaux par l'évaporation lente de la solution éthérée. On peut se servir de ce moyen pour observer les progrès de la décomposition de l'acide bilique en acide cholinique, en voyant combien il reste de parties insolubles dans l'éther.

L'acide cholinique forme avec les alcalis des sels neutres très solubles et des sels acides, avec les autres oxides métalliques des sels peu solubles. Ces sels ont été récemment examinés par Theyer et Schlosser, qui ne leur ont point trouvé une composition constante.

Les solutions étendues de nitrate d'argent, de baryte et de chaux ne sont pas précipitées par les cholinates alcalins.

D'après les analyses récentes de Theyer et Schlosser, l'acide cholinique renferme * :

					Dumas.
Carbone. .	70,10	70,07	70,23	70,36	68,5
Hydrogène .	9,79	9,85	9,77	9,74	9,7

Voici comment Theyer et Schlosser envisagent la composition de la bile et les différentes métamorphoses de ce corps.

Acide bilique hydraté.

		Calcul.	Analyse.
C_{44} . .	3337,4	63,40	63,70
H_{72} . .	449,26	8,53	8,84
N_2 . .	117,04	3,36	3,45
O_{13} . .	1300,00	24,71	
	5263,7		

* Ces analyses, calculées avec C = 75, donnent :

Carbone	69,5	69,5	69,6	69,7
Hydrogène. . .	9,8	9,8	9,8	9,7

Digitized by Google

Bilate de soude (bile.)

		Calcul.	Analyse.
C_{44} . .	3337,40	60,21	60,12
H_{70} . .	436,78	7,88	8,5
N_2 . .	177,04	3,19	3,30
O_{12} . .	1200,00	21,67	»
NaO . .	390,90	7,05	6,95

L'acide bilique hydraté, en éliminant 2 éq. d'acide carbonique et 1 éq. d'acide d'ammoniaque, donne naissance à l'acide cholinique :

Acide bilique hydraté. . . . . $C_{44} H_{72} N_2 O_{13}$

en en déduisant

2 éq. d'acide carbonique . . } $C_2 H_6 N_2 O_4$
1 éq. d'ammoniaque . . . }

il reste 1 éq. d'acide cholinique . . . $C_{42} H_{66} O_9$

Acide cholinique.

		Calcul.	Analyse.
C_{42} . .	3185,7	70,83	70,36
H_{66} . .	411,82	9,15	9,74
O_9 . .	900	20,02	
	4497,52		

Cholinate de chaux.

		Calcul.	Analyse.
C_{42} . .	3185,7	67,19	66,81
H_{64} . .	399,34	8,42	9,09
O_8 . .	800,0	16,89	»
CaO . .	356,02	7,50	7,36

La formation de l'acide choloïdique s'explique si l'on déduit 3 éq. de taurine des éléments de l'acide bilique hydraté, pris trois fois, et qu'on y ajoute 13 éq. d'eau :

Digitized by Google

3 éq. d'acide bilique. . .	$C_{132}\ H_{216}\ N_6\ O_{39}$
Moins 3 éq. de taurine. .	$C_{12}\ H_{42}\ N_6\ O_{30}$
	$C_{120}\ H_{174}\ O_9$
Plus 13 éq. d'eau . . .	$H_{26}\ O_{13}$
2 éq. d'acide choloïdique.	$C_{120}\ H_{200}\ O_{22}$

Acide choloïdique.

		Calcul.	Analyses de Theyer et Schlosser.
C_{60}. .	4551,24	72,53	72,23
H_{100} .	623,98	9,94	10,10
O_{11}. .	1100,00	17,53	
	6275,22		

Choloïdate d'argent.

		Calcul.	Analyse.
C_{60}. .	4551,24	59,77	59,22
H_{98}. .	611,50	8,03	8,16
O_{10}. .	1000,00	13,13	»
$Ag\,O$. .	1451,6	19,07	19,35

Dyslysine. — Si l'action de l'acide hydrochlorique sur la bile est incomplète ou se trouve prolongée au-delà du point où il se forme de l'acide choloïdique, il se produit plusieurs produits intermédiaires qui sont fort imparfaitement connus.

Quand on traite par l'alcool de 0,84 le produit de l'ébullition de la bile pure avec l'acide hydrochlorique (le mélange d'acide bilique non altéré et d'acide choloïdique), il arrive quelquefois que le tout ne se dissout pas, mais il reste alors un corps résinoïde qui se dissout difficilement dans l'alcool bouillant et s'y dépose à l'état d'une poudre blanche et terreuse. Berzélius appelle ce corps *dyslysine* (du grec δυς, difficile, et λύσις, solution); suivant Theyer et Schlosser, la dyslysine renferme :

Digitized by Google

	Calcul.	Analyse.
C_{60} . .	78,13	78,22
H_{92} . .	9,85	9,68
O_7 . .	12,02	
	100,00	

La dyslysine peut être dérivée de l'acide choloïdique de la manière suivante :

1 équiv. d'acide choloïdique. .	$C_{60}\ H_{100}\ O_{11}$
4 équiv. d'eau.	$H_8\ O_4$
Dyslysine. . .	$C_{60}\ H_{92}\ O_7$

Si l'on sature la solution alcoolique de ce mélange par de l'ammoniaque et qu'on évapore, il se sépare pendant l'évaporation une masse résineuse, dont il reste encore davantage quand on évapore le liquide à siccité et qu'on le reprend par l'eau.

La solution aqueuse qu'on obtient dans ce dernier cas donne, par l'acide hydrochlorique, des flocons blancs qui se rassemblent peu à peu et s'agglutinent en un corps compacte, dur et friable. Cette substance fond au-dessus de 100° en une masse transparente qui durcit par le refroidissement et prend l'aspect de la colophane; bouillie avec de l'eau, elle devient poisseuse, et donne une solution trouble, légèrement amère et d'une réaction acide. Ce corps est très soluble dans l'alcool, ainsi que dans les alcalis; les combinaisons avec les alcalis sont précipitées complétement de leur solution aqueuse par les alcalis caustiques et carbonatés; elles sont solubles dans l'alcool, et donnent avec les sels de baryte un précipité blanc et emplastique.

Berzélius désigne ce corps sous le nom d'*acide fellique*; il ne paraît être autre chose qu'une combinaison ou un mélange du corps suivant avec de l'acide bilique non altéré.

La masse résinoïde qui résiste à l'action de l'eau, après l'évaporation de la solution ammoniacale de l'acide choloïdique impur, se décompose par l'acide hydrochlorique, à la

Digitized by Google

température ordinaire, en flocons blancs et légers qui, lavés à l'eau, deviennent mous et se laissent pétrir. Une dissolution alcoolique de cette substance donne, par l'addition de la potasse caustique, une combinaison soluble dans l'eau et l'alcool, et qui précipite les sels de baryte. Cette substance, appelée *acide cholinique* par Berzélius, ne diffère de la précédente qu'en ce qu'elle se gonfle dans les carbonates alcalins sans se dissoudre ensuite dans l'eau.

La bile purifiée ne donne aucun précipité par l'eau de baryte ni par un mélange de chlorure de baryum et d'ammoniaque, ce qui prouve qu'elle ne renferme tout formé aucun des corps dont on vient de parler.

Acide cholique de L. Gmelin. — Lorsqu'on délaie dans de l'acide acétique étendu d'eau le précipité occasionné par le sous-acétate de plomb dans la solution aqueuse de l'extrait alcoolique de la bile, qu'on le décompose par l'hydrogène sulfuré et qu'on évapore le liquide, on obtient de fines aiguilles d'acide cholique qu'on purifie par de nouvelles cristallisations. On en obtient encore davantage en épuisant par l'alcool bouillant le sulfure de plomb, ajoutant de l'eau à la solution, séparant le corps résineux mis en liberté et évaporant à cristallisation.

Après avoir été purifié, l'acide cholique représente de fines aiguilles blanches qui, exprimées entre du papier joseph, adhèrent fortement et prennent un léger éclat soyeux. Sa saveur est à la fois très sucrée et un peu mordicante.

Les cristaux se dissolvent aisément dans l'alcool, très peu dans l'eau froide, aisément dans l'eau bouillante; les solutions rougissent le tournesol. Ils fondent à une température élevée, et fournissent, à la distillation sèche, une huile brune et épaisse, ainsi qu'une liqueur fort ammoniacale. Ils brûlent à l'air en répandant l'odeur de la corne.

L'acide nitrique et l'acide sulfurique concentré les décomposent à chaud; ils se dissolvent à froid dans l'acide sulfurique concentré sans le colorer, et l'eau les en précipite de nouveau.

Digitized by Google

L'acide cholique forme avec la soude un sel cristallisable.

Suivant L. Gmelin, l'acide cholique ne précipite pas l'acétate de plomb; il trouble le sous-acétate du même métal. Suivant Fromherz et Gugert, le cholate d'ammoniaque ne précipite pas les sels de plomb; il est probable, d'après cela, que l'acide cholique n'existe pas tout formé dans la bile, mais qu'il est un produit de décomposition de l'acide bilique.

Il se distingue de l'acide cholique ou cholinique de Demarçay en ce qu'il renferme de l'azote.

Berzélius mélangea avec du carbonate de potasse une solution aqueuse de l'extrait alcoolique de la bile, fit bouillir pendant quelques heures, évapora ensuite le liquide jusqu'à ce qu'il séparât, par la concentration, de la bile non altérée, décanta la solution alcaline et incolore, fit dissoudre alors l'eau et précipita par l'acide acétique; il se produisit ainsi un précipité blanc, formé de cristaux déliés et enchevêtrés, et qui possédait toutes les propriétés de l'acide cholique de Gmelin.

Acide cholanique. — Du fiel devenu putride et semi-liquide par une longue conservation fut dépouillé par l'éther de toutes les parties solubles, puis dissous dans l'alcool et décoloré par l'eau de baryte; l'alcool ayant été chassé par l'évaporation, on obtint un résidu jaunâtre qui se dissolvait dans l'eau. Cette solution, additionnée d'acide acétique, donna un précipité emplastique, fort soluble dans l'ammoniaque caustique.

La solution ammoniacale, étendue de 100 p. d'eau, laisse, par une ébullition soutenue, déposer un précipité blanc.

Si l'on dissout ce dernier dans l'ammoniaque et qu'on y ajoute du chlorure de baryum, il se précipite un sel de baryte blanc et insoluble qui, bouilli avec du carbonate de soude, fournit du carbonate de baryte et un sel de soude soluble. La solution de ce dernier étant mélangée avec l'acide hydrochlorique, on obtient des flocons blancs, non agglutinés, et dont les propriétés principales se confondent avec celles de

Digitized by Google

l'acide choloïdique de Demarçay. Néanmoins Berzélius donne à ce corps le nom d'*acide cholanique*.

Acide fellanique. — La solution du sel ammoniacal qui laisse déposer le précipité blanc par l'ébullition, donne par l'acide hydrochlorique un précipité emplastique qui, traité par l'éther et l'eau, laisse une poudre blanche possédant des propriétés acides. Berzélius désigne cette substance sous le nom d'*acide fellanique*. Elle forme avec la baryte un sel peu soluble dans l'eau froide, aisément soluble dans l'eau et l'alcool bouillants, et qui s'y dépose par le refroidissement en prismes incolores et limpides.

Les mots *acide fellique*, *cholinique*, *fellanique*, *cholanique*, etc., ne se rapportent pas à des corps très définis, mais n'ont été employés par Berzélius que pour désigner certaines altérations éprouvées par la partie organique de la bile.

Matière colorante de la bile. — Le fiel récemment extrait de la vésicule d'un animal sain est d'un jaune doré, et prend, par l'évaporation à l'air, une teinte vert sale.

La bile jaune, mélangée avec de l'acide hydrochlorique, devient rapidement à l'air d'un vert foncé.

Le fiel de chien mis en contact avec l'acide hydrochlorique à l'abri de l'air conserve une teinte jaune brunâtre; si on y laisse arriver l'air, le fiel absorbe la moitié de son volume d'oxigène et devient vert. (L. Gmelin.)

Si l'on mélange une solution de bile dans l'alcool avec du chlorure de baryum, il se produit un précipité d'un vert foncé sale qui cède de la baryte à l'acide hydrochlorique, tandis que la matière colorante reste à l'état insoluble; celle-ci toutefois se dissout en partie dans l'alcool avec une couleur brun verdâtre, une autre portion reste à l'état insoluble. (Berzélius.)

La substance vert jaunâtre ou vert sale d'où dépend la coloration de la bile se laisse enlever, comme nous l'avons déjà dit, à l'aide du charbon animal; ce qui prouve bien qu'elle n'est pas inhérente à la composition du sel de soude qui constitue la bile.

Une concrétion biliaire de bœuf, composée en plus grande

Digitized by Google

partie de matière colorante de la bile, a laissé, après l'ébullition avec l'éther et l'alcool, une poudre d'un brun rougeâtre clair, soluble dans la potasse caustique avec une teinte jaune clair qui devenait à l'air d'un brun verdâtre. Cette solution a donné, par l'acide hydrochlorique, un précipité vert foncé, fort soluble dans l'ammoniaque; avant d'avoir été traitée par l'alcali caustique, la matière colorante de la bile ne possède cette propriété qu'à un bien faible degré. L'acide nitrique étant ajouté en excès à la solution alcaline détermine un phénomène très caractéristique : le liquide devient d'abord vert, puis bleu, violet, rouge, et au bout de quelque temps jaune, sans rien déposer. Cette réaction s'observe aussi dans le sérum du sang, le chyle, l'urine, chez les individus affectés de jaunisse, quand ces liquides ont pris une teinte jaune.

Concrétions biliaires.

Les concrétions qui se forment dans la vésicule biliaire se composent de matière colorante de la bile ou de cholestérine (t. II, p. 295) ; quand elles renferment ce dernier corps, on les reconnaît aisément à leur texture cristalline et variée, ainsi qu'à leur fusibilité.

Acide lithofellique, découvert par Goebel. Sous le nom de *bézoard oriental* on employait autrefois un médicament qui se rencontrait quelquefois, on le croyait du moins, dans l'estomac de certaines antilopes; mais la manière d'être de ces bézoards les place tout-à-fait dans la classe des calculs biliaires. Ces bézoards possèdent une couleur vert brunâtre, présentent l'éclat de la cire, et se composent de couches conchoïdes et concentriques d'inégale épaisseur; leur couleur varie du vert foncé au vert olive clair ; ils sont très friables. Au centre ils renferment ordinairement un corps étranger, un grain de quartz ou un fragment de fibre végétale.

Woehler a examiné un bézoard d'une grosseur extraordinaire; il pesait en effet 40 grammes. Il avait un noyau brun qui laissait, par la calcination, une cendre alcaline,

Digitized by Google

renfermant du phosphate de chaux, du carbonate de chaux et des traces de peroxide de fer.

La substance proprement dite du calcul fondait comme la cire, exhalait à une température élevée des vapeurs légèrement parfumées, non empyreumatiques, et brûlait avec une flamme fuligineuse, presque sans résidu.

Elle est soluble dans l'alcool bouillant, en ne laissant qu'un léger résidu brun. La solution verdâtre se décolore entièrement par le charbon animal. Evaporée à une douce chaleur, elle donne de très petits prismes hexagones et brillants d'acide lithofellique pur.

Les cristaux de ce corps sont durs, aisés à réduire en poudre, insolubles dans l'eau, fort solubles dans l'alcool, peu solubles dans l'éther. Ils fondent à 205°, et se concrètent par le refroidissement en une masse cristalline.

Si on les chauffe à quelques degrés au-dessus de leur point de fusion, ils se prennent par le refroidissement en une masse claire et vitreuse, qui devient électrique par le frottement; cet acide lithofellique amorphe fond entre 105° et 110° en une masse visqueuse qui se laisse tirer en fils, et qui, mise en contact avec l'alcool, s'y dissout et reprend son état cristallin.

L'acide lithofellique se dissout aisément dans l'acide sulfurique concentré ; cette solution devient laiteuse par l'addition de l'eau. Il se dissout en grande quantité dans l'acide acétique concentré et y cristallise par l'évaporation spontanée.

Dans l'ammoniaque caustique ou carbonatée l'acide lithofellique se dissout aisément ; quand on évapore la solution, il ne reste que de l'acide exempt d'ammoniaque. La solution précipite les sels de chaux et de baryte.

L'acide lithofellique se dissout aisément dans la potasse caustique; la solution saturée est légèrement alcaline. Quand on y ajoute de l'hydrate de potasse, il s'en sépare du lithofellate de potasse sous la forme d'un savon.

Les acides précipitent les solutions alcalines de l'acide lithofellique en flocons blancs et épais, qui deviennent, par la dessiccation, blancs et terreux.

Digitized by Google

Le lithofellate de potasse donne avec les sels d'argent un précipité qui se dissout pendant les lavages.

Une solution alcoolique d'acide lithofellique donne avec un mélange de nitrate d'argent et d'ammoniaque un précipité blanc qui se dissout par l'échauffement dans une plus grande quantité d'alcool, et qui cristallise, par l'évaporation de la solution, en longues aiguilles minces et blanches. (Ettling et Will.)

Ce sel d'argent renferme, selon Ettling et Will, 25,33 p. c. d'oxide d'argent; le sel de plomb contient 49,1 p. c. d'oxide de plomb.

Woehler a obtenu deux sels de plomb, dont l'un contenait 32 p. c., et l'autre 44,45 p. c. d'oxide de plomb.

Voici la composition de l'acide lithofellique.

	Will et Ettling.			Woehler.	
Carbone. .	71,19	70,80	70,23	70,83	71,09
Hydrogène .	10,85	10,78	10,95	10,60	
Oxigène. .	17,96	18,42	18,82	18,57	

Formule, d'après Will et Ettling : $C_{42} H_{76} O_8$; suivant Woehler : $C_{40} H_{70} O_7 + H_2 O$.

Par l'action de l'acide nitrique sur l'acide lithofellique, il se produit, selon Gorbel, un acide nouveau. Malaguti et Sarzeau en ont fait l'analyse et le représentent par :

$$C_{40} H_{56} N_2 O_{22}.$$

Suivant ces derniers chimistes, le produit acide de la distillation sèche de l'acide lithofellique représente la composition de cet acide, moins les éléments de 2 molécules d'eau.

$$C_{40} H_{68} O_6 = \text{acide pyrolithofellique.}$$

SUBSTANCE CÉRÉBRALE ET NERVEUSE.

La moelle épinière et le cerveau se composent d'une substance albuminoïde, renfermant une grande quantité d'eau et

Digitized by

plusieurs substances grasses particulières. La proportion d'eau s'élève à près de 80 p. c.; l'albumine cérébrale y est pour 7 p. c. (Frémy.)

Lorsqu'on traite à plusieurs reprises par de l'alcool bouillant de la moelle épinière ou du cerveau coupé menu, qu'on l'épuise ensuite d'abord par l'éther froid, puis par de l'éther bouillant, il reste de l'albumine cérébrale, tandis que de la cholestérine, de l'acide cérébrique, de l'acide oléophosphorique, de l'oléine, de la margarine et des traces d'acides gras restent en dissolution. (Frémy.)

Acide cérébrique. — Il a été découvert par Frémy. Si l'on évapore le liquide provenant du traitement du cerveau par l'éther et qu'on délaie le résidu visqueux dans de l'éther à froid, il reste une substance blanche en grande partie non dissoute, contenant de l'acide cérébrique, de l'acide oléophosphorique, de la soude et du phosphate de chaux. On traite ce résidu par l'alcool bouillant, additionné d'un peu d'acide sulfurique, on filtre et on laisse refroidir ; l'acide cérébrique cristallise alors; on le purifie de l'acide oléophosphorique en l'épuisant à froid par de l'éther. (Frémy.)

Un autre procédé consiste à séparer autant que possible les parties membraneuses de la masse cérébrale, à la couper en petits morceaux, et à la mettre en digestion à une douce chaleur avec vingt fois son poids d'une lessive faible de potasse. Par le repos, le mélange se divise en un précipité blanc fort ténu, et en un liquide alcalin et limpide qu'on enlève par décantation. On y verse ensuite de l'eau pure, on attend que le précipité se soit déposé par le repos, on décante l'eau surnageante, et on porte le précipité en ébullition avec de l'acide tartrique. La surface du mélange se couvre alors d'une substance blanche qu'on sépare de la partie liquide sur laquelle elle nage, on la lave par décantation avec de l'eau bouillante, et on la dessèche en l'abandonnant sur une brique poreuse. On lave à l'éther la masse desséchée qui dissout une petite quantité de cholestérine, et on fait cristalliser le résidu dans l'alcool bouillant. (R.-D. Thomson.)

Digitized by Google

L'acide cérébrique est blanc, d'un aspect grenu et cristallin, entièrement soluble dans l'alcool bouillant, très peu soluble dans l'eau froide, plus soluble dans l'eau bouillante. Dans celle-ci il se gonfle en une masse semblable à l'empois d'amidon, sans s'y dissoudre sensiblement.

A une température très voisine du point où il se décompose, l'acide cérébrique entre en fusion; il brûle en répandant une odeur particulière, en laissant un charbon difficile à consumer et d'une réaction fort acide.

Chauffé avec de l'acide nitrique, il se décompose lentement; l'acide sulfurique le noircit très vite.

Suivant les analyses de Frémy et de R. D. Thomson, l'acide cérébrique renferme en 100 parties :

	Frémy.	Thomson *.
Carbone . . .	66,7	67,04
Hydrogène. . .	10,6	10,85
Azote	2,5	2,24
Phosphore. . .	0,9	0,46
Oxigène . . .	19,5	19,41

L'acide cérébrique se combine avec toutes les bases en produisant des sels particuliers qui se distinguent par leur grande insolubilité dans l'eau.

Quand on chauffe l'acide cérébrique avec une lessive étendue de potasse ou de soude, il se combine avec elle sans que le sel produit se dissolve. Si à une solution alcoolique et bouillante d'acide cérébrique on ajoute une solution alcoolique de potasse, il se produit immédiatement un précipité blanc presque insoluble dans l'alcool.

La chaux, la baryte et la strontiane se combinent directement avec cet acide et le privent de la propriété de se gélatiniser dans l'eau. (Frémy.)

La combinaison barytique a donné à l'analyse 7,8 p. c. de baryte. (Frémy.)

* Cette analyse a été faite au laboratoire de Giessen.

Digitized by Google

Acide oléophosphorique. — Le liquide éthéré qu'on obtient d'après le procédé de Frémy et d'où l'acide cérébrique s'est déposé, retient en dissolution une substance visqueuse qui est de l'acide oléophosphorique, souvent mélangé de soude.

Pour préparer cet acide, on traite par un acide le résidu laissé par l'éther après l'évaporation, afin d'en extraire la soude; puis on le traite par l'alcool bouillant, qui laisse déposer l'acide oléophosphorique en se refroidissant. (Frémy.)

Cet acide n'a pas encore été obtenu à l'état de pureté; il renferme une huile liquide, la *cérébroléine*, de la cholestérine et des traces d'acide cérébrique; il est ordinairement jaune, huileux, visqueux, insoluble dans l'eau froide et se gonfle comme un mucilage dans l'eau bouillante; il est insoluble dans l'alcool froid et soluble dans l'alcool bouillant ainsi que dans l'éther. Il forme avec les alcalis des combinaisons savonneuses, entièrement semblables aux matières qu'on extrait directement du cerveau par l'éther. Brûlé à l'air, il laisse un charbon rendu fort acide par de l'acide phosphorique. (Frémy.)

La propriété la plus saillante de l'acide oléophosphorique, c'est qu'en le maintenant pendant quelque temps en ébullition dans l'eau ou dans l'alcool, on le décompose en une huile limpide, la cérébroléine, et en acide phosphorique qui se dissout.

Les alcalis en excès convertissent l'acide oléophosphorique en phosphate, cérébroléate à base d'alcali, et oxide de glycéryte.

La proportion d'acide phosphorique trouvée à l'analyse de l'acide oléophosphorique variait entre 1,9 et 2 p. c.

Cérébroléine. — La cérébroléine, qui se sépare par l'ébullition de l'acide oléophosphorique dans l'eau, est purifiée par l'alcool froid, qui laisse l'acide cérébrique et la cholestérine. Par l'évaporation de l'alcool, la cérébroléine reste à l'état de pureté. Elle est liquide, grasse au toucher, et jaune. Elle brûle avec une flamme blanche et lumineuse, sans laisser de résidu charbonneux.

Elle est identique sous le rapport de la composition

Digitized by Google

(carbone 79,5 ; 11,9 hydrogène, et 8,6 oxigène, Frémy) avec l'oléine de la graisse humaine.

La *cholestérine cérébrale* est identique par sa composition et ses propriétés avec la cholestérine de la bile et du jaune d'œuf. Si l'on fait bouillir avec une dissolution alcoolique de potasse l'extrait éthéré du cerveau (c'est-à-dire le résidu qui reste après l'évaporation de l'éther), et qu'on filtre le mélange, il se sépare dans le liquide, après le refroidissement de l'alcool, un mélange de cholestérine, de phosphate de potasse et de cérébroléine, d'où on peut extraire par l'éther toute la cholestérine, et celle-ci se dépose alors à l'état crissallisé par l'évaporation de la solution.

La substance qui se dépose par le refroidissement quand on a traité le cerveau de bœuf ou d'homme par de l'alcool bouillant, donne, après avoir été exprimée entre du papier joseph et cristallisée plusieurs fois dans l'alcool, de gros feuillets blancs, dorés, d'un éclat nacré, moins transparents que la cholestérine, fondant à 136° et perdant au bain-marie 5,4 p. c. d'eau; ces cristaux donnent du phosphate de potasse par la déflagration avec du salpêtre. La dissolution alcoolique et bouillante dépose d'abord une poudre blanche et tendre qui adhère fortement au fond; cette poudre fond à 150°, et brûle en répandant l'odeur de la cire des abeilles (*cire cérébrale* de L. Gmelin); elle laisse un charbon chargé d'acide phosphorique.

Ces substances sont probablement mélangées de cérébrates alcalins et de cholestérine.

Toutefois, R.-D. Thomson a extrait du cerveau, outre la cholestérine, une substance cristallisée en beaux prismes aplatis et souvent d'un demi-pouce de long; ils renfermaient, carbone 81,9 — 81,51, hydrogène 13,3 — 12,02, et oxigène 5,8 — 6,47; cette composition diffère essentiellement de celle de la cholestérine.

Enfin le cerveau renferme de petites quantités d'acide oléique et d'acide margarique; par la putréfaction tout l'acide oléophosphorique y disparaît. (Frémy. *Ann. de chim. et de phys.*, t. XL, p. 80.)

Digitized by Google

SUC GASTRIQUE.

Les aliments, après avoir été divisés dans la bouche et mélangés avec de la salive et du mucus, arrivent dans l'estomac, où ils rencontrent le suc gastrique.

Ce suc, extrait directement de l'estomac des suppliciés, ou des individus sains par l'effet des vomissements, représente un liquide incolore ou légèrement jaunâtre, ordinairement trouble, et d'une réaction franchement acide. Il renferme de l'acide acétique et de l'acide hydrochlorique libres, ainsi que des chlorures métalliques (Prout, L. Gmelin, Enderlin), dans les proportions suivantes :

	Prout.		
	1.	2.	3.
Acide hydrochlorique libre.	0,6	0,05	0,05
— — combiné avec l'ammoniaque. . .	»	»	0,16
— sous forme de chlorure de potassium ou de sodium	0,13	0,13	0,13

Braconnot a trouvé dans le suc gastrique d'un chien un persel de fer, du chlorure de calcium, une huile âcre et incolore, une substance soluble dans l'eau et l'alcool, et précipitant par le tannin une autre substance soluble dans les acides étendus, une troisième substance organique insoluble dans l'alcool, ainsi que du mucus et du phosphate de chaux.

Les mouvements de l'estomac et l'action dissolvante du suc gastrique, ainsi que de la salive, sur les aliments déterminent la formation d'une bouillie blanche et acide qui porte le nom de *chyme* ou de *pâte alimentaire*.

Après l'ingestion du blanc d'œuf non cuit, le contenu de l'estomac est très légèrement acide; après celle du blanc d'œuf, de la fibrine, du gluten bouillis et du fromage frais, il rougit le tournesol, et les fragments alimentaires sont ramollis. Après qu'on a pris du lait, l'estomac renferme du caséum

Digitized by Google

coagulé et un liquide très acide. Les os donnent aussi un liquide très acide, contenant du phosphate de chaux en dissolution, et donnant à la distillation sèche de l'acide acétique et de l'acide hydrochlorique. Après l'ingestion de la fécule, l'estomac en renferme des granules non dissous, ainsi qu'un liquide qui ne bleuit pas par l'iode et qui contient du sucre; après celle du beurre, le liquide est fort acide. (L. Gmelin et Tiedemann.)

Il est certain que l'acide hydrochlorique libre contenu dans l'estomac a une large part dans son action dissolvante. Pendant la digestion, la membrane interne de l'estomac, l'épithélium, se détache et passe en dissolution; de cette manière le suc gastrique reçoit une substance qui se trouve dans un état d'altération et de métamorphose, par la présence de laquelle le pouvoir dissolvant du suc est renforcé. Le suc gastrique récemment extrait exerce en dehors du corps le même pouvoir dissolvant sur les aliments, à la température de 35 à 37°, qui est celle du corps de l'homme. Lorsqu'on enferme des aliments dans des tubes percés, en or ou en argent, ils se digèrent tout aussi bien dans l'estomac que s'ils étaient en contact avec les parois de ce viscère.

Si l'on aiguise de l'eau avec un peu d'acide hydrochlorique, et qu'on la laisse en contact pendant 24 heures avec un morceau de la muqueuse de l'estomac, le liquide acquiert la faculté de dissoudre le blanc d'œuf bouilli, la viande, le gluten, etc., en bien moins de temps que ne le ferait l'acide hydrochlorique seul. Le blanc d'œuf bouilli ne se dissout pas, à la température ordinaire, dans l'eau légèrement aiguisée par de l'acide hydrochlorique, même après plusieurs semaines de contact; à la température de 70 ou 80°, la dissolution est complète au bout de trois ou quatre jours. Mais ce même liquide, si peu efficace, dissout le blanc d'œuf bouilli après 8 à 12 heures de contact, à la température de 30 ou 40°, si on l'a maintenu préalablement en digestion avec la muqueuse de l'estomac; 2 ou 3 heures suffisent alors pour qu'il devienne diaphane sur les bords, onctueux, pul-

Digitized by Google

tacé, et finalement il se dissout complétement en donnant un liquide qui n'est troublé que par des particules grasses.

Ce liquide dissout de la même manière le gluten et la viande bouillie; l'effet de l'acide hydrochlorique y est accéléré par la présence d'une substance qui se trouve dans un état de décomposition, et qui est fournie par la muqueuse ou par d'autres membranes éprouvant un commencement de putréfaction ou de combustion lente. Cet effet est semblable à celui de levûre de bière dans la fermentation du sucre, ou de la présure dans la coagulation du lait. Il est entravé par l'ébullition du liquide, par l'addition de l'alcool, des sels mercuriels, de l'acide sulfureux, des huiles empyreumatiques : aussi toutes ces substances troublent la digestion quand elles sont introduites dans le corps sain.

On a voulu expliquer l'efficacité du suc gastrique en l'attribuant à un corps *sui generis* désigné sous le nom de *pepsine;* mais la nature particulière de ce soi-disant agent digestif n'a pas encore été mise en évidence.

SALIVE.

Chez plusieurs classes animales, la salive joue un certain rôle dans la digestion, soit par les substances qu'elle renferme, soit par l'oxigène de l'air emprisonné dans son écume, et qu'elle introduit dans l'estomac.

La salive est sécrétée, particulièrement pendant le mouvement des organes de la mastication, par des glandes particulières disposées dans la cavité de la bouche.

Lorsqu'on la recueille dans un verre cylindrique haut et étroit, elle se divise en deux couches, dont la supérieure se compose d'un liquide mucilagineux, incolore et limpide; l'autre renferme en suspension une matière blanche et opaque. Délayée dans l'eau, elle sépare un précipité semblable au phosphate calcaire, mais que l'agitation avec une baguette de verre fait reconnaître pour du mucus.

Par la dessiccation, 100 p. de salive donnent moins de

1 p. c. d'un résidu gommeux, transparent et incolore, d'où l'alcool extrait des chlorures et une substance animale. La partie insoluble dans l'alcool est légèrement alcalisée par de la soude, qu'on en extrait en y ajoutant de l'acide acétique, desséchant et traitant par l'alcool.

Le résidu ainsi épuisé se compose de mucus et d'une substance animale particulière (*ptyaline*) qui en forme la partie essentielle.

Celle-ci se dissout dans l'eau en formant un liquide clair et visqueux qui ne se trouble pas par l'ébullition et qui n'est pas précipité par l'infusion de noix de galle, le bichlorure de mercure, le sous-acétate de plomb et les acides minéraux, ce qui la distingue des autres substances animales. Mise en contact avec de l'eau froide, elle blanchit, devient opaque et visqueuse, et laisse un mucus blanc trouble, entièrement insoluble dans l'eau, et qui se coagule par l'acide acétique et les acides minéraux. Elle renferme une grande quantité de phosphate calcaire qui n'est pas extrait par les acides précédents. Ce mucus se dissout dans les alcalis caustiques et en est précipité par les acides.

Les cendres d'une salive recueillie (par Tiedemann et Gmelin) pendant qu'elle se mélangeait avec de la fumée de tabac, renfermait beaucoup de phosphate, un peu de sulfate et de carbonate à base d'alcali, ainsi que des parties empyreumatiques, de manière qu'elle n'était pas dans son état normal *.

Treviranus avait observé que la salive se colore en rouge intense par l'addition des persels de fer; Tiedemann et Gmelin ont démontré depuis qu'en distillant avec de l'acide phosphorique l'extrait alcoolique de la salive desséchée, on obtient un liquide qui possède la même propriété; mélangé avec du sulfate de fer et du sulfate de cuivre, il donnait un précipité blanc; après avoir été chauffé avec un mélange de chlorate de potasse et d'acide hydrochlorique, il donnait avec les sels de baryte un précipité de sulfate. D'après ces

* Quand on dirige la fumée de tabac de la bouche à travers un linge blanc, celui-ci se colore en brun jaunâtre; la fumée elle-même est chargée d'*acide butyrique*, suivant les observations de Zeise.

Digitized by Google

expériences, la salive paraît donc contenir un sulfocyanure à base d'alcali.

Une salive, provenant d'un individu affecté d'une fistule dans la bouche, avait, suivant les observations de C. G. Mitscherlich, une densité de 1,0061 à 1,0088 ; elle donnait, par la dessiccation, 1,47 à 1,63 p. c. de résidu; à la filtration, elle laissait 1,2 ou 1 3 de millième d'une substance visqueuse; le liquide filtré était troublé à froid par l'alcool et par le tannin ; le trouble disparaissait par l'échauffement et reparaissait par le refroidissement ; les alcalis n'occasionnaient pas de précipité ; les acides déterminaient un précipité s'élevant à 1,10 p. c.

66,5 grains de salive ont donné à Mitscherlich 1,121 de résidu, dont 0,281 étaient insolubles dans l'eau et l'alcool, 0,352 solubles dans l'eau et insolubles dans l'alcool, et 0,192 solubles dans l'eau. 100 p. de cette salive, qui avait une réaction alcaline, exigeaient, pour être neutralisées par l'acide sulfurique, 0,169—0,233, ce qui fait 0,153 à 0,174 p. c. de soude contenue dans la salive. 100 p. de salive ont donné 0,180 chlorure de calcium, 0,095 potasse, 0,188 soude, 0,017 phosphate de chaux, 0,015 silice (?).

Le tartre des dents qui se dépose de la salive a été trouvé composé de 1,0 ptyaline, 12,5 mucus, 79 phosphates terreux, 7,5 substance animale soluble dans l'acide hydrochlorique.

Les concrétions pierreuses qui se déposent dans les glandes salivaires des chevaux et des ânes ont été analysées par Lassaigne, Henry et Caventou ; elles renferment :

	D'âne. (Caventou.)	De cheval. (Lassaigne.)	De cheval. (Henry.)
Carbonate de chaux. .	91,6	84	85,52
Carbonate de magnésie.	»	»	7,56
Phosphate de chaux. .	4,8	3	4,40
Substance animale . .	3,6	9	2,42
Eau.	»	3	

Digitized by Google

SUC PANCRÉATIQUE.

A mesure que les aliments sont divisés ou dissous dans l'estomac, ils passent à l'état de chyme dans le duodénum, où ils viennent se mélanger avec le mucus intestinal, le suc pancréatique et la bile.

Le suc pancréatique est sécrété par une grosse glande, le pancréas, située à côté de l'estomac et en partie derrière lui, entre la rate et le duodénum.

Celui qui avait été extrait d'un chien, dans les expériences de Tiedemann et Gmelin, possédait la consistance d'un blanc d'œuf fluide; il se laissait tirer en fils minces, était clair avec un reflet opalin blanc bleuâtre; il rougissait légèrement le tournesol, et possédait une saveur salée faible, mais distincte; il se coagulait par l'échauffement et laissait 8,72 p. c. d'un résidu solide, d'où l'alcool extrayait 3,68 d'une matière que l'eau chlorée colorait en rose. Après le traitement du résidu par l'alcool, il s'en dissolvait 1,53 p dans l'eau, et cette dissolution se comportait comme un mélange de ptyaline avec un corps partageant beaucoup de propriétés avec la caséine. Par l'incinération, il donnait 0,722 p. c. de résidu composé de carbonate, de sulfate et de phosphate de soude, avec des traces de potasse, de sel marin, de carbonate et de phosphate de chaux. (Tiedemann et L. Gmelin.)

Pendant que la pâte alimentaire, déjà beaucoup modifiée, chemine par l'intestin grêle, les vaisseaux d'absorption qui s'y rendent s'emparent des parties liquides ainsi que des matières grasses tenues par elles en suspension; ce *chyle* est absorbé, tandis que les parties insolubles s'avancent plus loin dans le gros intestin.

Le chyle est directement conduit par les vaisseaux lactés, soit dans les veines abdominales, où il se mélange avec le sang veineux, soit dans différentes glandes où sont mélangés avec la matière colorante la fibrine et l'alcali du sang artériel, de manière qu'il échange sa réaction acide contre une

Digitized by

réaction alcaline ; enfin, il est versé dans le canal thoracique où il se mêle avec la lymphe, et dans la veine cave où il se mêle avec le sang veineux.

Dans les deux premiers estomacs des ruminants, la pâte alimentaire est alcaline, dans le quatrième elle est acide. Chez les carnivores, le contenu des intestins reste acide pendant toute la digestion.

EXCRÉMENTS, URINE.

Les parties des aliments non digestibles, insolubles et non susceptibles d'être absorbées, sont rejetées à l'état d'excréments solides, après s'être mélangées avec certaines sécrétions fétides des intestins.

Pendant la digestion, la pâte qui traverse les intestins développe des gaz dont la nature et les proportions varient suivant les aliments et suivant l'état de santé des individus.

Magendie a recueilli les gaz développés dans les intestins d'un supplicié, et Chevreul les a soumis à l'analyse. Il y avait dans l'intestin grêle de l'acide carbonique, de l'hydrogène et de l'azote ; ceux du cœcum, du colon et du rectum étaient composés d'acide carbonique, d'hydrogène, d'hydrogène carboné et d'azote. Souvent ces gaz sont en outre mélangés d'hydrogène sulfuré.

Pflieger a trouvé de l'oxide de carbone dans les intestins des bestiaux morts du météorisme.

On désigne ordinairement sous le nom d'*excréments*, non seulement les substances qui sont rejetées par les intestins, mais encore celles qui sont évacuées sous la forme d'urine.

Chez les oiseaux, les substances sécrétées par les organes urinaires viennent se mélanger, près de l'issue du rectum, dans ce qu'on appelle le cloaque, avec celles des intestins ; chez ces animaux et chez beaucoup d'autres encore, les fèces et l'urine sortent donc du corps par la même ouverture.

Les parties organiques des fèces de l'homme et des animaux supérieurs sont fort variables ; d'ailleurs elles ont été si mal caractérisées jusqu'à présent qu'il ne vaut pas la peine

Digitized by Google

que nous rapportions ce qu'on a écrit sur elles. Elles ne renferment, dans tous les cas, que très peu de substances solubles dans l'eau, attendu qu'avant d'être expulsés, les excréments en sont débarrassés par l'action des vaisseaux d'absorption des intestins. Elles cèdent à l'alcool des matières cireuses, grasses ou résinoïdes, provenant soit du corps, soit des aliments. La partie principale des fèces des ruminants, celle qui est insoluble dans l'alcool, l'éther, l'eau bouillante, les acides et les alcalis faibles, se compose de fibre ligneuse.

Parmi les matières organiques de l'urine, on trouve d'une manière constante de l'urée ou de l'acide urique, tantôt seuls, tantôt ensemble; l'urine des bestiaux, du cheval, du chameau et de l'éléphant, renferme de l'acide urique; l'urine des quadrupèdes carnivores est acide et renferme principalement de l'urée; l'acide urique prédomine dans l'urine des oiseaux.

L'urine de l'homme renferme de l'urée et de l'acide urique; la proportion de ce dernier augmente dans certaines maladies, surtout dans la fièvre. Un autre corps entre fréquemment dans la composition de l'urine, c'est l'acide oxalique, qui s'y dépose, par le refroidissement, à l'état d'oxalate de chaux. Mélangée avec de l'ammoniaque, l'urine humaine donne un précipité composé en partie d'urate d'ammoniaque, en partie de phosphate de chaux.

Recueillie dans un vase de verre bien nettoyé, l'urine d'un homme sain se conserve pendant plusieurs semaines, et souvent même pendant des mois entiers, sans éprouver la moindre altération; mais quand elle se trouve en contact avec un corps en putréfaction, elle change complétement de nature déjà au bout de 6 ou 8 heures; il s'y produit alors un précipité blanc entièrement semblable à celui qui occasionnait d'abord l'ammoniaque : c'est que l'urée y est alors convertie en bicarbonate d'ammoniaque.

L'urine fraîche, soumise à la distillation sèche avec de l'acide hydrochlorique, fournit un liquide légèrement acide contenant de l'acide benzoïque. L'urine dont toute l'urée

Digitized by Google

s'est transformée en carbonate d'ammoniaque par la putréfaction donne, après la volatilisation de ce dernier, une grande quantité d'un acide volatil qui possède la plus grande analogie avec l'acide butyrique.

Lorsqu'on agite avec de l'éther l'urine concentrée par un grand froid, il s'y dissout une substance particulière qu'on obtient pure en évaporant l'éther, purifiant le résidu de toutes les parties solubles à l'aide de l'eau, dissolvant ce résidu dans la potasse caustique et mélangeant avec de l'acide sulfurique étendu. Cette substance, que Scharling a appelée *oxide d'omichmyle*, se sépare alors en flocons bruns. Ces flocons se dissolvent aisément dans l'éther, et s'y déposent, par l'évaporation, à l'état d'une résine qui fond dans l'eau bouillante en une huile jaune, brunâtre, et qui se dissout aisément dans l'eau et les alcalis aqueux. Sa solution alcoolique réagit acide.

L'oxide d'omichmyle, étant chauffé seul, répand l'odeur de l'urine vieille ; il s'enflamme à l'air, brûle comme de la résine avec une flamme lumineuse et laisse des traces de cendres. La composition n'en a pas été déterminée. Quand on distille l'eau-mère du nitrate d'urée, on obtient un acide chloré ($C_{14}H_{10}Cl_2O_4$) ainsi qu'un corps oléagineux, d'un jaune verdâtre ($C_{14}H_8Cl_4O_2N_2O_5$), que Scharling considère comme des produits de décomposition de l'oxide d'omichmyle; il appelle l'un d'eux, qui est isomère de l'acide chlorosalicyleux, *acide chloromichmylique*, et l'autre *nitro-chloromichmyle*.

Ajoutons aussi que Scharling a observé ce fait remarquable, qu'en distillant l'extrait d'urine avec de l'acide nitrique, jusqu'à carbonisation du résidu, on obtient de l'acide benzoïque; en traitant de la même manière l'oxide d'omichmyle par de l'acide nitrique, il a aussi obtenu dans le récipient des cristaux feuilletés qui se comportaient avec les persels de fer comme de l'acide benzoïque.

Ure a le premier observé que l'acide benzoïque qu'on ingère le soir se trouve le matin dans l'urine à l'état d'hippurate de soude. Par l'addition de l'acide hydrochlorique, l'acide hippurique se précipite à l'état de fines aiguilles.

Digitized by Google

Cette observation a été confirmée par Keller et Enderlin. La transformation de l'acide benzoïque en acide hippurique s'opère dans le corps sans qu'on en soit incommodé.

Il résulte des expériences précises d'Enderlin, que l'urine fraîche ne renferme pas d'acide lactique; la réaction acide qu'elle présente ne peut être attribuée qu'à l'acide urique libre ou au phosphate de soude acide, qu'on peut obtenir cristallisé, après la putréfaction de l'urine, sous la forme de phosphate d'ammoniaque et de soude (sel microcosmique).

Le phosphate de soude ordinaire, $P_2\ O_5 + \left\{ \begin{array}{l} 2\ Na\ O, \\ H_2\ O \end{array} \right.$ doué, comme on sait, d'une réaction alcaline, dissout l'acide hippurique avec une grande facilité, ainsi que l'acide urique, et acquiert, en dissolvant ces substances, une réaction acide.

Quant aux substances minérales contenues dans les fèces et dans l'urine, leur nature et leurs proportions dépendent des aliments consommés.

Quand on réduit en cendres le fourrage d'un animal ou la nourriture de l'homme, et qu'on le traite par de l'eau, on obtient une dissolution et un résidu insolubles. En thèse générale, on peut dire que l'urine renferme les sels solubles, et les fèces les sels insolubles, contenus dans les cendres des aliments, et cela dans les proportions dans lesquelles ceux-ci avaient été ingérés.

Les sels de l'urine et des fèces varient donc suivant les proportions des sels solubles ou insolubles et des autres substances minérales contenues dans les aliments.

Les aliments des carnivores donnent une cendre ne contenant pas de carbonate alcalin, mais qui ne renferme que des phosphates alcalins, du phosphate de chaux et de magnésie : aussi ne trouve-t-on que ces sels dans l'urine et les fèces des carnivores. Dans les aliments des herbivores, on rencontre des acides organiques combinés avec de la soude ou de la potasse qui reparaissent dans l'urine à l'état de carbonates. Il est donc inutile de rechercher la nature

Digitized by Google

et la proportion des sels contenus dans l'urine et les fèces, quand on connaît celles des substances minérales contenues dans les aliments. Chez un animal adulte, il ne s'évacue pas plus de sels par les excréments qu'il n'en a été ingéré; ce n'est que chez les jeunes animaux qui se trouvent encore dans la croissance, que le sang retient toujours du phosphate alcalin et du phosphate calcaire des os.

Un cheval

consomme en principes du sol :	Onces.	Onces.	rend en principes du sol :	Onces.	Onces.
15 livr. de foin donnent	18,61	21,49	Par l'urine.	3,51	21,87
4,54 livr. d'avoine. . .	2,46		Par les fèces.	18,36	
La boisson renferme. .	0,42				

Une vache

consomme en principes du sol :	Onces.	Onces.	rend en principes du sol :	Onces.	Onces.
30 livr. de pommes de terre donnent. . . .	6,67	28,47	Par l'urine.	12,29	29,45
Foin.	20,20		Par les fèces.	16,36	
Boisson	1,6		Par le lait	1,80	

Composition

de l'urine de cheval. (Vauquelin.)		du crottin de cheval. (Jackson.)	
Phosphate de chaux.	11	Phosphate de chaux.	5,0
Carbonate de soude.	9	Carbonate de chaux.	18,75
Hippurate de soude.	24	Phosphate de magnésie. . .	36,25
Chlorure de potassium	9	Silice	40,00
Urée.	7		100,00
Eau.	940		
	1000		

Digitized by Google

Composition

de l'urine de vache. (Blande.)		de la bouse de vache. (Haidlen.)	
Chlorure de potassium et sel ammoniac	15	Phosphate de chaux	10,9
Sulfate de potasse	6	Phosphate de magnésie	10,0
Carbonate de potasse	4	Phosphate de fer	8,5
Carbonate de chaux	3	Chaux	1,5
Urée	4	Sulfate de chaux	3,1
Eau	650	Chlorure de potassium, cuivre	traces.
		Silice	63,7
		Perte	1,3
			100,0

D'après l'analyse de Berzélius, on trouve dans :

	1000 p. d'urine d'homme.	100 p. de résidu d'urine.
Urée	30,10	44,39
Acide lactique libre (?). Lactate d'ammoniaque (?). Matière extractive	17,14	25,58
Acide urique	1,00	1,49
Mucus de la vessie	0,32	0,48
Sulfate de potasse	3,71	5,54
Sulfate de soude	3,16	4,72
Phosphate de soude	2,94	4,39
Biphosphate d'ammoniaque	1,65	2,46
Sel marin	4,45	6,64
Sel ammoniac	1,50	2,23
Phosphate de magnésie et phosphate de chaux	1,00	1,49
Silice	0,03	0,05
Eau	933,00	»
	1000,00	100,00

1,000 p. de fèces d'homme (Berzélius) ont laissé 150 cendres, composées de la manière suivante :

Phosphate de chaux Phosphate de magnésie Sulfate de chaux (traces)	100

Sulfate de soude	8
Sulfate de potasse. . . .	
Phosphate de soude . . .	
Carbonate de soude	8
Silice.	16
Charbon et perte	18
	150

	Guano (de Liverpool). Bartels.	Guano (de Lima). Vogel.	Fiente de rossignol Braconnot.
Sel ammoniac.	6,500	4,2	0,2
Oxalate d'ammoniaque. .	13,351	10,6	»
Urate d'ammoniaque. . .	6,250	9,0	51,7 avec potasse
Phosphate d'ammoniaque .	6,250	6,0	0,8 avec potasse
Matière cireuse.	0,600	»	»
Sulfate de potasse. . . .	4,227	5,5	3,3
Sulfate de soude. . . .	1,119	3,8	»
Phosphate de soude. . .	5,291	»	»
Phosphate ammoniaco-magnésien.	4,196	2,6	0,2
Sel marin.	0,100	»	0,8
Phosphate de chaux. . .	9,940	14,3	4,3
Oxalate de chaux. . . .	16,360	7,0	»
Alumine.	0,104	»	»
Résidu insoluble dans l'acide nitrique	5,800	4,7	»
Perte (eau, ammoniaque, matière organique non déterminée).	22,718	32,3	37,7
	100,000	100,0	100,0

Calculs urinaires. — Les concrétions urinaires se composent le plus souvent d'*acide urique;* elles sont solubles dans les alcalis, et leur solution donne avec les acides un précipité gélatineux qui se transforme, par le repos et par l'échauffement, en cristaux déliés, blancs et brillants. Ceux-

Digitized by Google

ci, dissous dans l'acide nitrique et évaporés à siccité, laissent une tache pourpre; la solution concentrée dans l'acide nitrique dilué donne, quand on la neutralise avec précaution par de l'ammoniaque ou qu'on la chauffe avec du carbonate d'ammoniaque, un liquide coloré en pourpre foncé d'où il se dépose des cristaux de murexide, si les substances ont été employées dans les proportions convenables.

Ces sortes de calculs se volatilisent au chalumeau sans fondre.

Les calculs qui se composent d'*urate d'ammoniaque* développent de l'ammoniaque quand on les dissout dans la potasse caustique.

Beaucoup de calculs urinaires se composent de *phosphate calcaire* (des os); ils ne sont pas volatils, se dissolvent aisément et sans effervescence dans les acides étendus, et leur solution, mélangée d'ammoniaque et de perchlorure de fer, fournit du phosphate de fer, tandis que toute la chaux reste en dissolution dans le liquide, et peut y être reconnue à l'aide de l'oxalate d'ammoniaque.

Beaucoup de calculs urinaires, surtout ceux qu'on rencontre chez les cochons et les ânes, ainsi que les calculs intestinaux des chevaux, se composent de *phosphate ammoniaco-magnésien*; on les reconnaît aisément à la facilité avec laquelle ils se dissolvent dans l'acide acétique. Quand on les traite par le perchlorure de fer et l'ammoniaque, toute la magnésie reste en dissolution; celle-ci se distingue aisément de la chaux, en ce qu'elle n'est pas précipitée par le sel ammoniac et le carbonate d'ammoniaque, tandis que l'addition du phosphate de soude ou d'ammoniaque en précipite du phosphate ammoniaco-magnésien.

Les calculs urinaires *fusibles* sont ordinairement mélangés des deux espèces précédentes.

L'*oxalate de chaux* constitue rarement les calculs de la vessie; on le reconnaît en ce que le calcul, réduit en poudre fine et chauffé dans un tube avec de l'acide sulfurique, développe un gaz qui brûle avec une flamme bleue; de plus, il se dissout dans l'acide nitrique sans effervescence, et la so-

Digitized by Google

lution donne par l'ammoniaque un précipité blanc; celui-ci, ayant été calciné légèrement, développe, avec les acides, de l'acide carbonique avec effervescence.

Les calculs composés de *cystine* sont très rares. Ils se dissolvent aisément et d'une manière complète dans la potasse caustique. Cette solution, mélangée avec quelques gouttes d'acétate de plomb et portée à l'ébullition, devient noire comme de l'encre. Cette teinte, qui est due au sulfure de plomb, permet de distinguer facilement ces calculs de tous les autres.

Ceux qui sont constitués par de l'*oxide xanthique* se rencontrent le plus rarement (t. I, p. 237).

LYMPHE.

C'est un liquide clair, légèrement jaunâtre, un peu opalin, et d'une saveur légèrement salée. Quand on l'extrait des vaisseaux, il s'en sépare de la fibrine sous la forme d'une gelée incolore et tremblotante, qui se contracte peu à peu, en se séparant d'une liqueur jaunâtre, laquelle se coagule par l'échauffement comme le sérum du sang dilué.

Voici la composition de la lymphe:

	de cheval. (Lassaigne.)	d'homme. (L. Gmelin.)	(Marchand et Colberg.)
Eau	92,50	96,10	96,926
Fibrine	0,330	2,25	0,520
Albumine	5,736	2,75	0,434
Matière grasse	»	»	0,264
Sel marin Chlorure de potassium Soude Phosphate de chaux Phosphate de soude Matières organiques indéterminées	1,434	0,90	1,856

Digitized by Google

SANG.

Le sang de l'homme, des mammifères et des oiseaux constitue un liquide rouge, un peu épais, opaque et légèrement gluant, d'une densité de 1,0527 à 1,057 à 15°, d'une saveur fade et salée, d'une odeur faible et particulière.

Quand on l'examine au microscope, on le trouve composé d'une infinité de petits corpuscules arrondis (*globules*), nageant dans un liquide limpide et légèrement jaunâtre (*sérum*). Ces corpuscules sont de petits disques aplatis, dans lesquels on aperçoit une partie moins transparente (le bord); à un certain grossissement, ils paraissent eux-mêmes transparents, non pas rouges, mais seulement un peu plus foncés que le milieu environnant.

Outre ces globules, on en remarque d'autres dans la partie liquide, mais moins nombreux, irréguliers, quelquefois allongés, d'un aspect grenu, et qu'on considère comme des globules de lymphe.

Soustrait à la circulation, le sang éprouve bientôt une altération, c'est-à-dire qu'il se coagule. Le sang coagulé représente d'abord une masse gélatineuse qui se contracte peu à peu; il s'en sépare alors un liquide légèrement jaunâtre, quelquefois verdâtre, tantôt limpide, tantôt un peu trouble, laiteux, d'une réaction alcaline et d'une saveur salée.

Dans le sang des individus sains la coagulation s'opère en toutes circonstances; peu importe qu'il se trouve à la température qu'il avait dans le corps, à la température ordinaire ou plus élevée, qu'il soit dans l'air ou dans le vide.

Lorsqu'on mélange du sang caillé avec de l'eau pure, les globules changent rapidement de forme et se dissolvent en apparence en un liquide rouge qui d'ailleurs, vu en masse, n'est jamais limpide et transparent; si au contraire on mélange au sang certaines solutions salines, les globules conservent leur forme sans altération.

Si l'on mêle au sang huit fois son volume d'une solution de sel de Glauber, la coagulation en est entravée. Le liquide

Digitized by Google

dépose un sédiment qui renferme les globules non altérés, tandis qu'il surnage un liquide limpide qu'on peut en séparer par le filtre.

On peut se rendre compte de ces faits en considérant la composition du sang. Les substances qui entrent dans la composition de ce liquide sont la fibrine et l'albumine; dans le corps vivant, elles sont l'une et l'autre à l'état de dissolution. C'est dans ce liquide que se trouvent en suspension les globules auxquels le sang doit sa couleur.

La coagulation du sang est la conséquence de la séparation de la fibrine; ce corps, en effet, se sépare à l'état d'une gelée ou d'un tissu de filaments extrêmement fins et incolores, emprisonnant les globules; cette gelée constitue le *caillot* du sang.

Quand on fouette le sang avant sa coagulation, il ne se produit point de caillot, bien que la séparation de la fibrine n'en soit nullement arrêtée; mais les filaments fibrineux sont alors déchirés et divisés, et sont empêchés de se réunir; ils s'attachent à la verge sous la forme d'une masse molle et élastique, tandis que les globules demeurent en suspension dans le sérum.

Globules. — Suivant l'opinion généralement reçue, les globules se composent d'une enveloppe mince, transparente et non colorée, renfermant une matière très soluble dans l'eau et qui contient la substance colorante du sang.

Si l'on considère la manière dont les sels se comportent en général avec les substances animales, on ne peut plus avoir de doute sur le mode d'action de l'eau pure en présence des globules; on sait que beaucoup de sels enlèvent l'eau aux matières animales aqueuses, et que ces matières n'absorbent pas les dissolutions salines. Or, les globules nagent dans un liquide salé; entre le sérum et les parties internes solubles des globules il existe par rapport aux proportions d'eau un état d'équilibre tel que ces parties ne s'enlèvent pas d'eau réciproquement. Mais par l'addition de l'eau, cet équilibre est troublé; la partie interne et soluble des globules absorbe aussi de cette eau de manière à aug-

Digitized by Google

menter de volume : alors l'enveloppe externe se rompt, le liquide emprisonné se répand au dehors et vient se mélanger avec le sérum ; on peut encore, 24 heures après, apercevoir dans le sang mêlé d'eau ces téguments déchirés, un peu contractés, il est vrai, et déformés. (Jones, Mulder.)

Dans une dissolution de sel de Glauber ou d'autres sels, et même dans l'eau sucrée, les globules n'absorbent évidemment point d'eau : c'est que ces solutions se comportent avec eux comme le sérum lui-même.

Dans le sang mêlé avec huit fois son volume de sel de Glauber, les globules se déposent sous la forme d'un sédiment rouge qui, vu par réflexion dans le liquide, présente un éclat nacré. Le liquide surnageant est limpide, incolore ou rougeâtre, et se comporte exactement comme du sérum. La fibrine, dont la séparation est empêchée par le sel de Glauber, paraît, dans ces circonstances, se convertir dans la modification soluble qui partage toutes les propriétés de l'albumine.

Séparés du liquide à l'aide d'un filtre, les globules représentent une masse rouge clair à la surface, rouge foncé à l'intérieur, et de la consistance du miel. (Lecanu.) La fibrine et l'albumine, celle-ci en combinaison avec la matière colorante du sang, en constituent les parties essentielles.

On reconnaît aisément la fibrine dans le sédiment, en le broyant et en l'agitant fortement avec une solution de sel marin ou de Glauber ; il se produit alors un liquide trouble, d'un rouge foncé, et qui dépose par le repos une matière blanche et membraneuse, identique avec la fibrine.

Une solution concentrée de chlorure de calcium enlève l'eau aux globules et les contracte ; mais si on lave avec de l'eau pure cette masse devenue en apparence insoluble, elle se gonfle comme de la gelée de groseilles et se dissout alors dans l'eau. Cette solution dépose, par le repos, de la fibrine en membranes blanches ; le liquide surnageant se coagule à chaud, et se comporte, sous ce rapport, tout comme l'albumine dans le sérum. (Lecanu.)

Digitized by Google

La présence de la fibrine peut encore se démontrer plus facilement par une autre méthode indiquée par P. Denis. Si l'on exprime dans un linge fin le caillot du sang veineux, la fibrine y reste, tandis qu'il passe par les pores un mélange de sérum et de globules. Si l'on passe le liquide, épais et d'un rouge brun, une quatrième fois à travers le linge, afin de retenir toute la fibrine, et qu'on y ajoute ensuite beaucoup de nitre en poudre, il s'épaissit et devient gélatineux au bout de 12 à 14 heures; finalement il devient visqueux. Quand on noue alors cette masse dans un linge propre et qu'on la maintient pendant 4 heures dans l'eau pure, de manière que la partie restée liquide puisse se séparer rapidement de la partie gélatineuse, il reste, dans le linge, de la fibrine à l'état gonflé. Elle se divise dans l'eau en filaments gélatineux, incolores, et qu'on peut enlever avec une baguette de verre. Par un contact prolongé avec le nitre, cette fibrine disparaît complétement et se dissout, ce qui paraît prouver qu'elle est de la même nature que celle qui se sépare spontanément du sang veineux. (Denis.)

Berzélius a désigné sous le nom de *globuline* une substance extraite du sang, et qui, selon lui, différerait de l'albumine, en ce qu'elle serait insoluble dans les solutions salines d'une certaine concentration, et qu'elle se coagulerait par l'échauffement en une masse grenue. Il est à remarquer toutefois que Berzélius considère comme un semblable principe particulier le dépôt qui se forme dans le sang dont on a empêché la coagulation par une solution saline; mais on peut démontrer à l'aide du microscope que ce sédiment se compose de globules non altérés dont l'insolubilité est déterminée par les circonstances que nous avons mentionnées plus haut. Si l'on mélange les globules (le sédiment rouge dans un mélange de sang et de sel de Glauber) avec de l'eau, il se produit une solution rouge foncé qui, saturée par du sel marin ou du sel de Glauber, ne dépose point de substance soluble dans l'eau. Si la solution renfermait de la globuline avec les propriétés qu'on lui attribue, le sel de

Digitized by Google

Glauber devrait en déterminer la séparation, ce qui n'a pas lieu.

Matière colorante du sang. — Il faut considérer comme une matière particulière propre aux globules celle qui communique au sang sa couleur rouge. On ne connaît pas cette matière colorante à l'état de pureté ; elle est si altérable que tous les efforts qu'on a tentés pour l'isoler ont été sans résultat.

L'eau avec laquelle on a lavé le caillot frais renferme en dissolution la matière colorante rouge du sang. Il est aisé de démontrer la présence de l'albumine dans ce liquide. Il se coagule à chaud en une masse grenue, donne avec l'acide acétique et beaucoup d'eau un précipité d'albumine insoluble, et est précipité par les acides, les sels mercuriels, le tannin, la créosote, absolument comme le sérum ; toutefois tous ces précipités sont colorés. La matière colorante rouge est évidemment contenue dans les globules, en combinaison avec l'albumine, et elle suit celle-ci dans toutes ses combinaisons.

La combinaison de matière colorante et d'albumine peut être mélangée avec les solutions salines, sans qu'elle précipite rien ; toutefois les acides et les alcalis l'altèrent profondément, en détruisant sa couleur et ses autres propriétés.

Récemment préparée avec le caillot, la combinaison d'albumine et de matière colorante est d'un rouge foncé ; cette teinte passe au rouge presque noir, quand on la conserve en vases clos. Mise en contact avec l'oxigène ou l'air, elle devient d'un rouge plus clair, sans que toutefois cette teinte ressemble, même d'une manière éloignée, à celle du sang artériel. L'acide carbonique, le gaz sulfureux, colorent la solution en rouge noirâtre, presque brun ; le protoxide d'azote, en pourpre ; l'alcool et les acides la coagulent en une masse brune ; les alcalis la colorent aussi en brun, sans former de précipité. L'hydrogène sulfuré et le sulfure de potassium la rendent d'abord verte, puis noire. Le sel marin et d'autres sels éclaircissent la solution ; les sels à base d'alcali n'y occasionnent pas de précipité.

Digitized by

L'albumine pure est incolore; les changements de nuance dont nous venons de parler ne se rapportent évidemment qu'à la matière colorante avec laquelle elle est combinée; c'est le cas surtout pour l'action de l'acide carbonique et du protoxide d'azote.

Lorsqu'on fait passer du chlore dans une dissolution de la combinaison de matière colorante et d'albumine, il se produit d'abord un coagulum brun, qui finit par devenir gris par l'action continue du chlore. Le liquide surnageant est jaunâtre et renferme, outre de l'acide phosphorique, des alcalis et de la chaux, une substance qui manque entièrement à la fibrine et à l'albumine pures; c'est une quantité considérable de fer qu'on peut découvrir à l'aide du cyanoferrure de potassium et des réactifs ordinaires.

La présence du fer dans les cendres du sang est connue depuis longtemps, mais ce n'est que plus tard qu'on a constaté que cet élément entre dans la composition des globules.

C'est par la présence du fer que la matière colorante du sang se distingue de toutes les autres parties de l'organisation animale; il n'en existe aucune autre qui renferme cet élément, et si l'on en a trouvé quelque autre part, comme dans la fibre musculaire, il provenait là aussi de la matière colorante du sang. Il n'y a que les poils et la corne, qui ne remplissent plus aucun rôle dans le corps vivant, dans les cendres desquels on trouve du fer.

Le fer se trouve dans tous les animaux à sang rouge; sa présence n'y est certainement pas fortuite, et elle se rattache positivement à quelque fonction importante dans la nutrition et la respiration.

La combinaison d'albumine et de matière colorante, après avoir été desséchée à une douce chaleur, représente une masse compacte, d'un rouge noir, d'une cassure vitreuse et brillante, aisée à réduire en poudre, et soluble dans l'eau. Mise en digestion avec de l'alcool et de l'éther, ceux-ci en extraient une certaine quantité de matières grasses; chauffée à 60°, sa solution commence à se troubler, et à 66°5 la coagulation en est complète; il se produit alors une

masse rouge peu cohérente qui à 80° se sépare complétement de la majeure partie du liquide; ce dernier est coloré en jaune. La combinaison bouillie devient d'un rouge noir par la dessiccation; en poudre elle est plus claire; elle est insoluble dans l'eau à froid et à chaud, fort soluble au contraire dans les alcalis caustiques et fixes. Si on l'introduit encore humide dans de la potasse diluée et qu'on l'y dissolve jusqu'à saturation, la solution se coagule par l'évaporation; l'albumine pure ne possède pas cette propriété; le liquide, séparé du coagulum par le filtre, est verte comme de la bile. (Berzélius.)

La solution aqueuse de la combinaison de l'albumine avec la matière colorante se coagule par l'addition de l'alcool; le coagulum est d'un brun rouge et a entièrement perdu sa solubilité dans l'eau. Par une ébullition prolongée avec l'alcool, celui-ci y dissout une légère quantité d'une matière qui, après l'évaporation de l'alcool, reste à l'état d'une poudre brune, insoluble dans l'eau et dans les liquides albumineux.

La combinaison d'albumine et de matière colorante donne une cendre jaune s'élevant à 2,2 pour le sang de veau (Michaelis), à 1,3 pour le sang d'homme (Berzélius), et à 1 p. c. pour le sang de bœuf. Ces cendres sont composées, suivant Berzélius, comme il suit :

	Sang d'homme.		Sang de bœuf.
Carbonate de soude .	0,230	. . . . .	»
Phosphate de chaux.	0,077	. . . . .	0,060
Chaux.	0,155	. . . . .	0,200
Sous-phosphate de fer	0,077	. . . . .	0,075
Peroxide de fer. . .	0,384	. . . . .	0,500
Perte.	0,077	Carbonate et phosphate alcalin. .	0,165
	1,000		1,000

Il est aisé de remarquer que la proportion des parties minérales varie dans la combinaison d'albumine et de matière colorante; celle du sang de bœuf est plus riche en fer et plus pauvre en alcalis que celle du sang d'homme.

Lorsqu'on réduit en poudre fine du sang desséché ou la combinaison d'albumine et de matière colorante, et qu'on l'humecte peu à peu avec de l'acide sulfurique concentré, on obtient une masse pâteuse qui attire l'humidité de l'air et s'y prend en une gelée rouge. Si l'humectation avec l'acide sulfurique s'effectue sans le moindre échauffement, on n'observe aucun phénomène qui indiquerait une décomposition, et surtout on n'y remarque pas de dégagement d'acide sulfureux. La bouillie produite est d'un rouge brun foncé. La gelée obtenue par le contact avec l'air humide possède la même couleur; si on la broie peu à peu avec de l'eau pure, elle se contracte en une masse rouge noir, qui nage dans un liquide incolore et limpide. Ce liquide, qui renferme la plus grande partie de l'acide sulfurique, donne, par l'ammoniaque et les autres alcalis, un précipité jaune de peroxide de fer hydraté; le cyanoferrure de potassium y forme du bleu de Prusse, etc.; le résidu insoluble étant lavé avec de l'eau pure, colore celle-ci, quand l'excès d'acide a été éloigné, en rouge foncé, sans se dissoudre complétement; sa teinte s'éclaircit d'ailleurs par les lavages.

Quand on calcine le résidu, après l'avoir lavé jusqu'à ce que l'eau commence à se colorer, il reste une cendre en partie blanche, en partie jaunâtre. La teinte jaunâtre provient de l'extraction incomplète du fer, et surtout de ce que certaines parties du sang imprégné d'acide sulfurique n'ont pas pris la consistance gélatineuse et se sont trouvées emprisonnées par l'effet de la contraction de la gelée, formée par l'addition de l'eau; ces circonstances prouvent qu'on peut extraire complétement le fer de la matière colorante du sang, et cela à l'état d'oxide, sans que cette matière soit sensiblement modifiée dans sa teinte.

En traitant par l'alcool bouillant le sang ainsi privé de fer par l'acide sulfurique, après avoir lavé le résidu jusqu'à coloration des eaux de lavage, Sanson a obtenu une dissolution rouge foncé qui, neutralisée par l'ammoniaque, laissait, après l'évaporation de l'alcool, une matière soluble en toutes proportions dans l'alcool avec une teinte rouge,

Digitized by Google

dans les lessives alcalines faibles avec une couleur rouge de sang, et dans les liquides acides avec une teinte rose. Cette matière ne donnait pas de cendres colorées. Elle se dissolvait aussi dans l'éther et même dans les borates et les carbonates alcalins avec une couleur rouge éclatante.

Ces réactions ressemblent sous quelques rapports à celles de la matière colorante du sang. Du moins L. Gmelin a observé que si l'on fait bouillir le sang après l'avoir mélangé avec beaucoup d'alcool, le liquide est coloré en rouge, tandis que le résidu est gris; suivant les observations de Huenefeld, la combinaison de matière colorante et d'albumine céderait son rouge à l'éther, dans certaines circonstances.

Le corps rouge exempt de fer est évidemment le résultat de l'action de l'acide sulfurique sur la matière colorante du sang, et n'est pas contenu dans le liquide avec la forme sous laquelle Sanson l'a obtenu.

Dans tous les cas, il résulte des observations précédentes que les acides concentrés peuvent enlever tout l'oxide de fer à la matière colorante du sang, en laissant de l'albumine modifiée.

Un autre produit de décomposition qui renferme tout le fer de la matière colorante du sang a été préparé par Lecanu et décrit sous le nom d'*hématosine*. On l'obtient en coagulant par l'acide sulfurique dilué du sang fouetté, délayant ce coagulum brun dans l'alcool et l'exprimant plusieurs fois pour enlever l'eau, puis faisant bouillir à plusieurs reprises avec de l'alcool additionné d'un peu d'acide sulfurique, tant que le liquide en est coloré. Il reste alors un résidu gris qui possède toutes les propriétés du sulfate d'albumine.

Si l'on mélange l'extrait alcoolique rouge-brun avec un excès d'ammoniaque, il se produit un précipité de sulfate d'ammoniaque et d'albumine, qu'on sépare du liquide à l'aide du filtre; le liquide filtré, étant évaporé à siccité, donne une masse brune d'où l'on extrait toutes les parties solubles par le traitement à l'eau, l'alcool et l'éther; il reste alors un résidu qu'on dissout dans l'alcool ammoniacal pour le puri-

Digitized by Google

fier davantage. On filtre une seconde fois et l'on évapore le liquide à siccité; en le traitant ensuite par de l'eau, on obtient à l'état de pureté l'hématosine de Lecanu.

Ce produit de décomposition est presque sans odeur ni saveur; il est brun, de la couleur du tabac à priser; en fragments, il présente de l'éclat métallique, il est insoluble dans l'eau, l'alcool, l'éther et l'essence de térébenthine; dans les alcalis il se dissout avec une teinte rouge-brun, comme celle du sang, suivant Lecanu.

L'alcool contenant un acide minéral dissout l'hématosine avec une teinte rouge-brun; l'eau la précipite de cette dissolution. Par l'addition du sel marin, elle devient soluble dans l'alcool ordinaire. Le chlore la décompose; il reste des flocons blancs insolubles, et le liquide surnageant renferme du fer. Par l'incinération, il reste du peroxide de fer, exempt d'acide phosphorique.

On a trouvé singulière cette observation de l'acide phosphorique dans les produits ferrugineux provenant de la décomposition de la matière colorante du sang; cependant elle est la conséquence du mode de préparation. Lorsqu'on précipite par l'acide sulfurique du sang riche en phosphates, tout l'acide phosphorique est mis en liberté et l'acide sulfurique en prend la place; après avoir été lavé, le coagulum ne renferme plus d'acide phosphorique, et il manque nécessairement dans les substances préparées avec ce coagulum.

En suivant le procédé de Lecanu, on obtient avec le sang d'homme une hématosine qui donne par l'incinération 10 p. c. d'oxide de fer; celle du sang de bœuf en donne 12,85 ou 12,67, et celle du sang de poule 8,34. Ces nombres prouvent évidemment que l'hématosine est un produit fort variable par rapport à la composition, suivant l'espèce de sang d'où on la tire, et présente d'ailleurs toujours les mêmes propriétés principales (Lecanu). Or, comme l'hématosine du sang de poule renferme 1/3, celle du sang d'homme 1/4 d'oxide de fer de moins que celle du sang de bœuf, il est évident que cet oxide n'exerce aucune influence bien marquée sur les propriétés essentielles de l'hématosine.

Digitized by Google

Quand on envisage la manière dont le sang desséché se comporte avec l'acide sulfurique qui en extrait de l'oxide de fer; quand on considère en outre l'action de l'hydrogène sulfuré et des sulfures solubles sur le sang, on ne saurait plus avoir de doute sur la forme sous laquelle le fer est contenu dans le sang.

Les ferrocyanides alcalins sont connus pour des combinaisons dans lesquelles le fer présente d'autres réactions que celles des oxides, des chlorures, des iodures, etc. Il est clair que, dans le chlorure et l'iodure, le fer se trouve dans le même état que dans l'oxide; car on peut aisément convertir l'une de ces combinaisons en l'autre; ces combinaisons (l'oxide, le chlorure, l'iodure, le bromure) sont transformées par les sulfures solubles en sulfure de fer. Mais le fer des combinaisons cyaniques n'est accusé par aucun réactif; la potasse, la soude, etc., n'y déterminent pas de précipité, les sulfures solubles ne les transforment pas en sulfure de fer.

D'après cela, on peut admettre que le sang renferme de l'oxide de fer, car, au contact du sulfure d'hydrogène ou des sulfures métalliques, le sang devient vert et finalement noir, par l'effet de la formation du sulfure de fer. Cette réaction est présentée par toutes les combinaisons du fer, dont la constitution est analogue à celle des oxides de ce métal. Si le fer du sang se trouvait sous une forme semblable à celle des ferrocyanures, les sulfures solubles n'y exerceraient pas le moindre effet.

Les réactions de la matière colorante du sang avec les alcalis, le cyanoferrure de potassium et la teinture de noix de galle, réactions qui diffèrent tant des réactions ordinaires du fer, s'expliquent aisément si l'on considère que dans ces liquides alcalins le fer n'est accusé ni par l'infusion de noix de galle ni par le cyanoferrure de potassium : or, le sang est précisément un liquide alcalin. On sait aussi, d'après les observations de G. Rose, que l'oxide de fer est fort soluble dans les liquides alcalins qui renferment des matières organiques, de sorte que les alcalis ne sauraient produire dans le sang un précipité d'oxide de fer.

On ne comprend pas d'ailleurs ce que les chimistes prétendent affirmer quand ils disent que le fer est contenu dans le sang à l'état métallique ; pourraient-ils bien nous dire sous quelle forme le fer est renfermé dans son oxide ?

Nous avons déjà dit que la véritable matière colorante du sang n'a pas été isolée ; la connaissance de ses produits de décomposition n'offre donc pas beaucoup d'intérêt.

Le sang d'homme a donné à Lecanu, terme moyen, 2,27 p. c. de son hématosine. D'après le même chimiste, 1,000 p. de sang renferment 127,897 de globules, contenant, suivant Berzélius, 0,55 p. c., c'est-à-dire en tout 0,69 oxide de fer. Or, comme l'hématosine laisse par l'incinération 10 p. c. d'oxide de fer, 2,27 p. devraient en fournir 0,227 qui soient contenues dans 1,000 p. de sang ou dans 127,897 de globules : or, cela n'est que le tiers de la quantité qu'ils renferment réellement. On voit donc que les 2/3 du fer contenu dans la matière colorante du sang sont enlevés et éloignés dans la préparation de l'hématosine. En effet on peut, à l'aide des réactifs ordinaires, mettre en évidence dans le liquide acide, après la précipitation du sang par l'acide sulfurique dilué, une grande quantité de fer.

Outre les substances que nous avons nommées, le sang renferme des matières grasses qu'on peut aisément extraire du sérum, de la fibrine et des globules desséchés, à l'aide de l'éther et de l'alcool. L'une des substances grasses est la *cholestérine;* il y en a, en outre, des acides gras, soit libres, soit combinés avec des alcalis, ainsi qu'une graisse particulière que Lecanu appelle *séroline*.

L'hématosine de sang de bœuf, préparée d'après Lecanu, renferme, suivant l'analyse de Mulder :

Carbone. .	66,49	65,91
Azote. . .	10,54	10,54
Hydrogène .	5,30	5,37
Oxigène. .	11,01	11,75
Fer . . .	6,66	6,58

Digitized by Google

Mulder en déduit la formule :

$$C_{44}\ H_{44}\ N_6\ O_6\ Fe.$$

qu'on ne saurait mettre en harmonie avec la formule de la protéine.

C'est du sang que se forment, pendant la nutrition, les tissus et les cellules, la fibrine et la substance nerveuse ; il y a donc de l'intérêt à comparer la composition du sang avec celle de la chair musculaire, dans laquelle il faut naturellement retrouver les mêmes éléments dans les mêmes proportions. On peut considérer la chair musculaire comme du sang qui a reçu une organisation supérieure ; l'analyse a démontré en effet que la fibre musculaire de bœuf ne diffère de celle du sang de bœuf pas plus que ne le feraient entre elles deux analyses de sang ou deux analyses de chair musculaire.

	Sang de bœuf.		Chair de bœuf.	
	Playfair.	Boecmann.	Playfair.	Boecmann.
Carbone. .	51,950	51,965	51,83	51,893
Hydrogène.	7,165	7,330	7,56	7,590
Azote. . .	17,172	17,173	17,15	17,160
Oxigène. .	19,295	19,115	19,23	19,127
Cendres. .	4,418	4,413	4,23	4,230

On avait employé à ces analyses de la fibre musculaire privée de matière grasse, et qui avait été séchée à 100° jusqu'à expulsion de toute humidité.

Le sang était un mélange de sang artériel et de sang veineux, comme celui qu'on recueille dans les abattoirs ; on le fit dessécher par petites portions dans une capsule d'argent échauffée, de manière à l'obtenir, au bout de quelques minutes, sous la forme d'une masse coagulée, cassante et brillante, qu'on pouvait réduire en poudre fine.

Dans ces analyses, l'azote a été déterminé d'après le procédé qualitatif ; on a obtenu les mêmes proportions d'acide carbonique et d'azote (1 : 7). Si on le détermine par le pro-

cédé quantitatif, on en obtient un peu plus, mais cela ne saurait modifier nos conclusions.

	Sérum.	Caillot.
Suivant Lecanu, il y a dans 1000 p. de sang.	867,51	132,49
Selon Prévost et Dumas. . . .	870,8	129,2
La moyenne en est.	869,15	130,85

De plus, 1000 p. de sang d'homme renferment :

869,15 de sérum renferment	790,37	Eau.
	10,98	Matière grasse phosphorée, cholestérine, séroline, acides margarique et oléique libres, sel marin, chlorure de potassium, sel ammoniac, carbonate de soude, carbonate de chaux, magnésie, phosphate de soude, phosphate de chaux, sulfate de potasse, lactate de soude, sels formés par des acides gras fixes et des acides gras volatils.
	67,80	Albumine.
130,85 de caillot renferment	2,95	Fibrine.
	2,27	Hématosine (matière colorante altérée), contenant de la matière grasse, des sels terreux et alcalins.
	125,63	Albumine et fibrine des globules. . . .
1000,00	1000,00	

Suivant Lecanu, le sang de l'homme renferme moins d'eau que le sang de la femme ; l'albumine du sérum est sensiblement la même dans les deux sangs, la quantité de caillot (desséché) est plus grande dans le sang de l'homme que dans celui de la femme. Voici ces relations exprimées en nombres :

	Sang d'homme.		Sang de femme.	
	Maximum.	Minimum.	Maximum.	Minimum.
Eau.	805,265	778,625	853,135	790,394
Albumine dans le sérum. . . .	78,270	57,890	74,740	59,159
Caillot (desséché).	148,450	115,850	128,999	68,549
Moyenne de l'eau.	791,944		831,764	
— de l'albumine.	68,080		66,949	
— du caillot . .	132,150		99,169	

Digitized by Google

Dans le sang des individus lymphatiques, la proportion de l'eau est plus considérable que dans celui des individus sanguins ; la quantité de l'albumine du sérum est la même chez les uns et les autres ; le sang des individus sanguins renferme plus de caillot (albumine, fibrine et matière colorante des globules) que celui des lymphatiques.

Toutes les déterminations de Lecanu se rapportent au sang veineux.

	Indiv. lymphatiques.		Indiv. sanguins.	
	Homme.	Femme.	Homme.	Femme.
Eau.	800,566	803,710	786,584	793,007
Album. du sérum.	71,715	68,660	75,850	71,261
Caillot	136,497	126,174	116,667	117,300

Suivant Denis, le sang du fœtus est très riche en globules, sa composition est semblable à celle du sang du placenta ; jusqu'au 5e mois, l'eau y augmente, de là jusqu'à la 40e année elle y diminue. De 40 à 70 ans, la proportion d'eau s'y accroît de nouveau. En prenant des quantités égales de sang d'un fœtus de 5 mois, d'un homme de 40 et d'un vieillard de 70 ans, on trouve que le sang des deux premiers est plus riche en globules que celui d'un fœtus avant 5 mois et celui d'un individu après 40 ans. Quant à l'albumine du sérum, il n'y paraît pas subir de variations.

Pour ce qui est de la nourriture, on a trouvé que la proportion de l'eau est plus forte dans le sang des individus mal nourris, et conséquemment que la proportion des principes solides est plus considérable chez les personnes soumises à un bon régime.

On n'a point observé de différences bien constantes entre le sang artériel et le sang veineux, par rapport à la densité, à la capacité calorifique, à la coagulabilité ; toutefois les proportions d'eau et de fibrine diffèrent dans les deux sangs.

Le sang veineux contient plus d'eau que le sang artériel, celui-ci est plus riche en globules.

		Sang de cheval.	
		Eau.	Substance solide.
Sang artériel de l'aorte. . .	I.	783,83	216,17
	II.	785,50	214,50
— — de la carotide.	I.	795,67	204,32
	II.	804,55	195,45

Le sang artériel contient plus de fibrine que le sang veineux.

	Sang veineux.	Sang artériel.
I. 1000 sang donnent (Lecanu) en fibrine.	5,12	10,69
II. — — — .	4,50	5,20

Le sang artériel donne plus de caillot (fibrine, matière colorante et albumine dans les globules) que le sang veineux.

1000 p. de sang renferment :

	Sang artériel		Sang veineux	
	de l'aorte.	de la carotide.	de la veine cave inférieure.	de la veine jugulaire.
Globules.	122,68	126,6	106,759	111,00

Le sang contient des gaz composés d'acide carbonique, d'azote et d'oxigène qu'on peut en expulser dans le vide, ou à l'aide d'un courant de gaz hydrogène (Magnus). A l'aide de la machine pneumatique, on parvient à chasser du sang artériel plus d'acide carbonique que du sang veineux; ce dernier en général est moins riche en gaz.

1,000 volumes de sang de cheval donnent, suivant Magnus :

	Sang veineux.	Sang artériel.
Acide carbonique.	47 vol.	70,2 vol.
Oxigène. . . .	12 —	25,0 —
Azote.	7 —	9,9 —

1000 vol. de sang de veau donnent :

Acide carbonique.	55,6 vol.	71,0 vol.
Oxigène. . . .	9,6 —	28,1 —
Azote.	6,4 —	18,1 —

Digitized by Google

La présence de l'oxigène dans le sang me paraît fort problématique, si l'on considère que la fibrine possède la propriété d'absorber de l'oxigène et de transformer ce gaz en acide carbonique ; de même la matière colorante du sang se distingue par la facilité avec laquelle elle absorbe l'air atmosphérique. Si le sang veineux renferme de l'oxigène à l'état libre et non combiné, on ne comprend pas que sa teinte puisse changer quand on le met en contact avec une plus grande quantité de ce gaz, ni que celle-ci puisse entrer en combinaison, l'oxigène en dissolution dans le sang ne réagissant pas sur ce liquide.

DE LA NUTRITION DES PLANTES ET DES ANIMAUX.

Le règne minéral est la source unique d'où les plantes tirent les éléments qui les constituent, et sous ce rapport il faut nommer l'acide carbonique et l'ammoniaque de l'atmosphère qui leur fournissent le *carbone* et l'*azote*, l'eau qui les approvisionne d'*hydrogène*, ainsi que l'acide sulfurique par lequel elles reçoivent le *soufre*.

Toutefois l'influence de l'acide carbonique, de l'eau et de l'ammoniaque n'est pas la seule condition de la croissance et de la nutrition des végétaux ; ils ont encore besoin, pour former les feuilles, les tiges, les racines et les fruits, d'une certaine quantité de matières minérales qu'on y rencontre toujours. Ces substances inorganiques sont notamment les phosphates alcalins et terreux ainsi que le peroxide de fer, formant la partie essentielle des graines; de plus, les alcalis et les terres alcalines qui se trouvent dans les plantes en combinaison avec des acides organiques.

Après la combustion des plantes, ces parties minérales restent à l'état de cendres ; celles-ci d'ailleurs renferment en outre une certaine quantité de sulfate à base d'alcali, et dont l'acide sulfurique a été formé par l'oxidation du soufre pendant l'incinération des principes sulfuro-azotés contenus dans les plantes.

Elles ne prospèrent point dans un sol d'où sont exclus

les alcalis, les terres alcalines, les sulfates et les phosphates; lorsque ces derniers sels manquent, les graines ne se développent point.

Pendant la germination il s'absorbe de l'oxigène et il se forme une certaine quantité d'acide carbonique. Quand on place des semences en germination sur du papier de tournesol, elles le colorent en rouge; cet effet est attribué par Becquerel à l'acide acétique. La fécule est transformée, pendant la germination, en sucre et en gomme; les principes sulfuro-azotés de la graine, s'ils sont insolubles, acquièrent alors la propriété de se dissoudre: les uns et les autres servent au développement des radicelles et des premières feuilles; le développement ultérieur de la plante dépend de l'absorption des parties nutritives, par les organes formés aux dépens de la substance de la graine.

Les feuilles et les racines absorbent l'acide carbonique de l'air et du sol, et cet acide éprouve une décomposition sous l'influence de la lumière solaire. Le carbone de l'acide carbonique reste dans la plante, tandis que l'oxigène est rejeté à l'état de gaz.

Outre l'ammoniaque contenue dans l'atmosphère, on ne connaît pas d'autre source pour l'azote; elle est absorbée en même temps que l'acide carbonique, et s'unit au carbone ainsi qu'au soufre provenant de l'acide sulfurique décomposé, pour former la fibrine, l'albumine, la caséine végétale, le principe sulfuré des crucifères, etc.; ou bien pour se transformer, sans le concours du soufre, en caféine, en asparagine, etc.

Dans toutes ces productions, l'eau prend part, soit en raison de ses éléments, hydrogène et oxigène, soit en ce qu'elle sert d'intermédiaire aux mouvements de la plante, à la circulation de la sève, soit enfin en amenant du sol les alcalis, les terres alcalines, les phosphates et la silice.

Le passage de l'acide carbonique en une partie végétale ne paraît pas s'effectuer par bonds; il est probable, au contraire, que les alcalis et les terres alcalines sont nécessaires pour opérer cette métamorphose, que les acides organiques

Digitized by Google

que nous y trouvons unis en sont les termes intermédiaires, de telle sorte que l'acide carbonique, par la fixation des éléments de l'eau, produirait d'abord de l'acide oxalique, tartrique ou malique, etc., qui à son tour se convertirait en sucre, fécule ou fibre ligneuse.

La connaissance des aliments nécessaires aux plantes conduit à plusieurs règles importantes pour l'agriculture.

a. L'affluence des parties végétales en pourriture active la croissance des plantes et augmente leur rendement en carbone, en tant que les parties putrescentes deviennent dans le sol une source d'acide carbonique; il faut toutefois, pour qu'elles exercent une influence utile, qu'elles ne se rencontrent dans le sol qu'en certaines proportions. Si la quantité en est trop grande, l'air du sol est complétement privé d'oxigène, les racines pourrissent, et alors les plantes elles-mêmes dépérissent.

b. L'affluence de corps sulfuro-azotés (de substances animales) en putréfaction détermine dans le sol une source d'ammoniaque, qui contribue, en même temps que l'acide carbonique, au développement de la plante et à l'accroissement des parties sulfuro-azotées.

c. Comme les alcalis et les terres alcalines servent d'intermédiaires dans la métamorphose du carbone de l'acide carbonique en principes végétaux; comme de plus, sans l'influence des phosphates, il ne se formerait pas de graines et conséquemment pas les substances sulfuro-azotées qu'elles renferment, il est clair que l'acide carbonique et l'ammoniaque offerts aux plantes n'en favorisent et n'en accélèrent le développement qu'autant qu'on leur offre en même temps les principes minéraux qui leur sont indispensables.

Un sol fertile renferme toutes les parties minérales nécessaires à la prospérité des plantes cultivées. Si le terrain manque de silicates, il sera stérile pour les graminées, car ces plantes exigent du silicate à base d'alcali pour former leur tige; s'il est pauvre en alcali, il ne sera point favorable aux navets, aux pommes de terre, etc. Les légumineuses, les pois, le trèfle, ont besoin de chaux, etc.

Digitized by Google

Pour y récolter des graines (des céréales, des pois, des haricots), il faut que le sol renferme des phosphates en abondance. Les plantes herbacées, et en général celles qui sont cultivées pour leurs racines et non pour leurs graines, ont besoin de moindres quantités de phosphates.

Comme le carbone et l'azote des plantes dérivent de l'acide carbonique et de l'ammoniaque de l'atmosphère, qui, présente partout, entoure toutes les plantes; comme d'ailleurs l'atmosphère se trouve dans un mouvement continuel, de manière à être dans toutes ses parties également riche en ces deux principes nutritifs, il est clair que la fertilité de tout terrain est en raison directe, non de son contenu en aliments carbonés et azotés, mais de la quantité de substances nutritives minérales qui y sont renfermées.

Cette circonstance explique l'effet des cendres des plantes ligneuses, ainsi que celui des excréments de l'homme et des animaux, sur la fertilité d'un sol.

Les cendres végétales renferment les aliments minéraux des plantes sauvages, et comme ces aliments sont de même nature que ceux qu'exigent les plantes cultivées, et n'en diffèrent que sous le rapport des proportions, il est évident qu'en portant des cendres sur un sol stérile on le place dans des conditions favorables au développement des plantes cultivées. Le sol acquiert alors la faculté de condenser l'acide carbonique et l'azote de l'air sous la forme de plantes, et il n'aurait pas cette propriété s'il manquait des parties minérales indispensables aux plantes.

On peut considérer les excréments de l'homme et des animaux, l'urine et les fèces, comme les cendres plus ou moins complétement brûlées des aliments consommés, et comme ces aliments se composent de plantes ou de parties animales tirant leur origine des végétaux, il est clair qu'en ramenant sur les terres l'urine et les excréments solides, on leur rend ainsi les substances qui leur avaient été enlevées par les récoltes. L'équilibre détruit dans ces terres est rétabli par le fumier. Si la restitution n'est pas complète,

la fertilité du sol décroît; si l'on y porte plus qu'on n'avait enlevé, on le rend évidemment plus fertile.

Les principes sulfuro-azotés des plantes sont identiques avec les principes du sang des animaux; dans les graines et dans la sève, ils sont toujours accompagnés d'alcalis et de phosphates, indispensables à la formation du sang. Par l'effet de l'activité vitale, ces principes végétaux se convertissent en sang dans le corps de l'animal, et c'est de ce sang que naissent les autres tissus de son organisation.

La vie animale se distingue sous le rapport chimique de la vie des plantes, en ce qu'elle dépend de l'absorption incessante de l'oxigène, qui est de nouveau évacué sous la forme d'eau et d'acide carbonique, tandis que les plantes fixent cette eau et cet acide carbonique et en éliminent l'oxigène.

Dans les animaux, il s'accomplit constamment deux actions : l'une, la respiration ou l'action destructrive, l'autre, la nutrition ou l'action créatrice ; la santé dépend de l'équilibre de ces deux actions.

La chaleur animale se produit par la combinaison de l'oxigène avec les substances des aliments ou avec les principes du corps; par la nutrition, les pertes journalières sont restituées.

Les aliments des carnivores se composent de combinaisons protéiques (chair et sang) et de matières grasses; ces aliments se convertissent en sang, d'où ils dérivent eux-mêmes ; et dans cette classe animale ce sont donc les produits provenant des organes qui ont subi une métamorphose, qui servent à se combiner avec l'oxigène, à produire ainsi de la chaleur animale, et à préserver de l'action de l'air le reste de l'organisme.

Chez les herbivores il faut considérer comme moyens de respiration, outre les produits de la métamorphose des organes, le sucre, la gomme, la fécule, car ces substances, ne renfermant ni azote ni soufre, ne peuvent pas donner de sang. Les aliments consommés par un animal prennent dans

Digitized by Google

son corps, ou après sa mort, la forme de combinaisons oxigénées; tout le carbone, tout l'hydrogène, tout l'azote s'en retournent à l'état normal par la respiration ou par la putréfaction sous la forme d'acide carbonique, d'eau et d'ammoniaque. Après la mort de l'animal, les éléments dont il se compose reprennent leur forme primitive, sous laquelle elles servent d'aliments à une nouvelle génération de plantes, et par ceux-ci à une nouvelle génération d'animaux.

Les aliments ingérés par l'animal éprouvent dans son corps les mêmes métamorphoses que si on les brûlait dans un fourneau. Le poumon et la peau évacuent l'acide carbonique et l'eau, produits ultimes de la combustion; par l'urine et les fèces l'animal rejette la fumée, la suie et les cendres.

La quantité de la nourriture à consommer dépend de la quantité d'oxigène absorbé et aspiré dans un temps donné, et c'est d'après elle aussi que se règle la quantité de chaleur qui devient libre.

L'urée renferme le carbone et l'azote dans les mêmes proportions que le bicarbonate d'ammoniaque; l'urate d'ammoniaque contient ces éléments dans les mêmes proportions que le carbonate d'ammoniaque neutre. L'allantoïne, ce principe azoté contenu dans l'urine du fœtus de la vache, contient les éléments de l'acide urique et de l'urée.

La bile et l'urate d'ammoniaque renferment des éléments du sang et de la fibre musculaire. Si l'on ajoute la moitié des éléments de la bile $C_{76}\ N_4\ H_{132}\ O_{22}$ à la formule de l'urate d'ammoniaque $C_{10}\ N_{10}\ H_{14}\ O_6$, on obtient $C_{48}\ N_{12}\ H_{78}\ O_{17}$, formule qui représente sensiblement la composition du sang desséché. On avait conclu de là que l'azote des principes de l'urine (l'urée peut se produire par la fixation de l'oxigène sur l'acide urique) constituait primitivement une partie des tissus de l'organisation animale, et que la bile contenait les autres éléments des tissus métamorphosés; mais comme on n'a point pu démontrer la présence de la bile dans les fèces des carnivores, et qu'elle est au contraire évacuée à l'état de gaz, cela veut dire tout simplement que la

bile ou plutôt son hydrogène et son carbone servent à la respiration, tout comme c'est le cas des matières grasses qui sont aussi exhalées par le poumon, quand l'économie manque d'autres aliments de respiration.

(Voyez, pour de plus amples détails, mes deux ouvrages : *Chimie appliquée à la physiologie végétale et à l'agriculture*, trad. par M. Charles Gerhardt, et *Chimie appliquée à la physiologie animale et à la pathologie*, trad. par le même. Paris, chez Fortin, Masson et compagnie.)

Digitized by Google

ADDITIONS ET CORRECTIONS.

TOME I.

AMMONIUM.

PAGE 40.

Ligne 9, *au lieu de* : l'amalgame se rend au pôle négatif, *lisez* : l'ammonium se rend, etc.

PAGE 55.

Pentasulfure et heptasulfure d'ammonium.

Deux nouvelles combinaisons d'ammonium et de soufre ont été décrites par FRITZSCHE.

L'une $N_2 H_8 + S_5$ s'obtient en faisant passer un courant de gaz ammoniac dans une dissolution de sulfhydrate d'ammoniaque tant qu'il y a absorption, et ajoutant autant de soufre qu'elle en peut dissoudre. On sature ensuite l'excès d'ammoniaque par du gaz hydrogène sulfuré; et si, pendant cette opération, la liqueur ne se prend pas en masse cristalline, il faut recommencer le courant de gaz ammoniac, ajouter du soufre et saturer l'excès d'ammoniaque par de l'hydrogène sulfuré.

La nouvelle combinaison constitue des prismes carrés, terminés par une face oblique sur une arête latérale, qui présentent aussi d'autres facettes secondaires et qui atteignent une dimension d'un demi-pouce de long sur plusieurs lignes d'épaisseur. Ils se décomposent à l'air, surtout en présence de l'humidité.

Digitized by Google

L'autre sulfure, $N_2 H_8 + S_7$, se prépare en chauffant légèrement la dissolution du corps précédent, en y ajoutant une plus grande quantité de soufre. Il forme des cristaux d'un rouge rubis et d'une forme différente de celle du pentasulfure. Ils sont beaucoup plus stables que ce dernier, et se conservent sans altération dans des vases fermés. Cet heptasulfure est insoluble dans l'eau et s'y décompose, mais beaucoup plus difficilement que le pentasulfure. (FRITZCHE.)

PAGE 97.

Sulfhydramide.

La combinaison de l'acide sulfurique et de l'ammoniaque anhydre, appelée indistinctement *sulfamide*, *sulfhydramide* ou *sulfat-ammon*, a été soumise par JACQUELAIN à quelques nouvelles expériences.

L'appareil destiné à la préparation de ce corps se compose d'un ballon de demi-litre rempli des matières propres au dégagement de l'ammoniaque, de trois tubes chargés de potasse caustique en menus morceaux, et d'un grand ballon de 8 litres à col court et large. On remplit tout l'appareil de gaz ammoniac, on engage rapidement la cornue d'acide anhydre dans une échancrure faite au bouchon du ballon récipient, et l'on en dégage des vapeurs acides avec assez de lenteur pour que le gaz ammoniac soit toujours dominant.

Au moment de la réaction entre l'acide et le gaz, il y a dégagement de chaleur. Des tourbillons de sulfamide dont se remplit le ballon-récipient se déposent promptement sur les parois sous forme de flocons neigeux d'une grande blancheur.

En faisant fondre ce composé et dirigeant dans la masse fondue un courant d'ammoniaque sèche, on obtient un produit cristallisé dans toutes ses parties, d'un blanc presque pur, inaltérable à l'air, très soluble dans l'eau avec production de froid, facilement cristallisable et ne précipitant pas

le chlorure de baryum légèrement acidulé par l'acide hydrochlorique. C'est de ce produit fondu qu'on retire, par voie de dissolution et de cristallisation à l'air libre ou dans le vide, des cristaux réguliers de sulfamide; ceux-ci ne perdent presque rien par la dessiccation au bain-marie ou dans le vide.

Jacquelain calcule de ses analyses la formule $4\,SO_3 + 3\,N_2H_6$.

En versant une solution de sulfamide dans du chlorure de baryum ammoniacal, ou bien aussi dans un léger excès d'eau de baryte, on obtient un précipité dont la composition serait :

$$3\,SO_3 + 2\,BaO + N_2H_6.$$

La sulfamide est très soluble dans l'eau, et rougit le papier bleu de tournesol; l'alcool la précipite de sa dissolution aqueuse. Elle ne produit aucun phénomène apparent dans les dissolutions de nitrate d'argent, de sulfate de cuivre, de persulfate de manganèse.

Le mélange de deux dissolutions limpides, l'une de chlorure de baryum pur, l'autre de sulfamide, a conservé sa limpidité durant un mois ; mais cette liqueur s'est troublée par une ébullition prolongée, ainsi que par l'intervention à froid du chlore ou de l'acide hydrochlorique. Si, avant de faire agir la dissolution de sulfamide sur celle de chlorure de baryum, on rend la première ammoniacale, il se produit le précipité blanc dont nous avons déjà parlé. Vient-on à opérer avec des solutions concentrées, on voit, peu d'instants après la précipitation, le dépôt prendre l'aspect de petits cristaux aiguillés et soyeux.

Le sous-acétate de plomb donne avec la sulfamide des flocons insolubles dans l'eau, et qui, décomposés par l'hydrogène sulfuré, fournissent une dissolution acide de sulfamide.

Un peu au-delà de son point de fusion, la sulfamide se

Digitized by Google

décompose en ammoniaque, sulfite d'ammoniaque et bi-sulfite d'ammoniaque.

De la sulfamide cristallisée ayant été dissoute dans l'eau pure, et abandonnée pendant un an dans un cristallisoir, s'est trouvée convertie en sulfate d'ammoniaque neutre, parfaitement pur : SO_3, H_2O, N_2H_6.

Cette décomposition jette quelques doutes sur l'exactitude des formules adoptées par JACQUELAIN.

PAGE 99.

Chloramide de platine.

Une série de composés fort intéressants a été obtenue, par REISET, avec le protochlorure de platine et l'ammoniaque. Ces deux corps donnent naissance à une combinaison bien cristallisée, qui a pour formule :

$$N_4 H_{12} Pt Cl_2 + H_2 O.$$

Ce corps offre une composition qui le rapproche beaucoup des combinaisons platiniques, découvertes par GROS. Il peut, en effet, aider à les reproduire ; mais il conduit également à deux séries de sels bien distincts.

Avec un sel d'argent, le chlorure $N_4 H_{12} Pt Cl_2$ donne un précipité de chlorure d'argent ; la liqueur, filtrée et évaporée, laisse cristalliser un nouveau sel qui ne contient plus de chlore.

$$N_4 H_{12} Pt Cl_2 + Ag O, A. = Cl_2 Ag + N_4 A_{12} H_{12} Pt O, A$$

C'est ainsi que l'on obtient le sulfate : $N_4 H_{12} Pt O, S O_3$
— — le nitrate : $N_4 H_{12} Pt O, N_2 O_5$

Ces sels sont neutres, sans action sur les couleurs végétales, et cristallisent avec la plus grande facilité.

On isole aisément la base de ces sels, en traitant convenablement par de l'eau de baryte le sulfate $N_4 H_{12} Pt O, S$

Digitized by Google

O_3; dès l'addition des premières gouttes de baryte, on obtient un précipité de sulfate de baryte, et la liqueur devient fortement alcaline, sans dégagement sensible d'ammoniaque, même par une ébullition prolongée; la lessive, évaporée à l'abri du contact de l'air, et portée dans le vide sec, se prend en une masse d'aiguilles cristallines d'un blanc opaque, après complète dessiccation.

Dans cet état, la base isolée contient 1 équiv. d'eau qui ne peut lui être enlevé qu'en la combinant avec les acides.

$N_4 H_{12} Pt O, H_2 O$, base isolée et desséchée dans le vide. Cette base est énergiquement alcaline et caustique; elle peut, jusqu'à un certain point, être comparée avec la soude et la potasse; comme ces deux alcalis, elle est déliquescente, se combine rapidement avec l'acide carbonique, pour former un carbonate $N_4 H_{12} Pt O, C O_2 H_2 O$, et un bicarbonate $N_4 H_{12} Pt O, 2 (C O_2) H_2 O$, moins soluble que le carbonate neutre; elle déplace l'ammoniaque de ses combinaisons, et peut s'employer comme la potasse dans le procédé de Trommer, pour découvrir une trace de sucre de raisin avec l'oxyde de cuivre.

L'action de la chaleur sur la base isolée est très remarquable; à 110° elle fond, se boursoufle considérablement en perdant les éléments d'un équivalent d'oxyde d'ammonium $N_2 H_6 H_2 O$, et devient $N_2 H_6 Pt O$, masse grisâtre entièrement insoluble dans l'eau et l'ammoniaque, donnant avec les acides des composés insolubles et détonants.

Chauffé en un seul point vers 200°, ce corps devient incandescent et continue à brûler hors du foyer, en faisant entendre un bruit semblable à celui du nitre sur les charbons. Ce phénomène n'a lieu qu'au contact de l'air; l'ammoniaque rencontre alors de l'oxygène et brûle, à la faveur d'un corps catalytique, le platine métallique réduit en éponge.

En vase clos ou dans le vide, la base chauffée vers 200° ne devient pas incandescente. Elle se décompose tranquillement en donnant de l'eau, de l'ammoniaque et du platine métallique; le gaz dégagé est de l'azote pur.

Pendant l'une des phases de cette décomposition, il se

forme sans doute un azoture de platine qui donne ensuite l'azote.

On prépare facilement l'iodure et le bromure de la base, par double décomposition, avec le sulfate de cette base et l'iodure ou le bromure de baryum.

L'iodure $N_4 H_{12} Pt I_2$ cristallise en cubes; sa dissolution bouillante dégage un équivalent d'ammoniaque, et il se dépose en même temps une poudre jaune $N_2 H_6 Pt I_2$, correspondante au sel de Magnus.

Le bromure $N_4 H_{12} Pt Br_2$ cristallise en cubes, et n'éprouve pas, par l'ébullition, la même transformation que l'iodure.

En essayant de combiner directement l'acide cyanhydrique avec la base, on obtient toujours du cyanhydrate d'ammoniaque et un précipité cristallin blanc $N_2 H_6 Pt$, Cy_2. Ce sel prend place à côté du sel de Magnus, dans la série qui ne renferme qu'un seul équivalent d'ammoniaque combiné avec l'oxide de platine.

Le sulfate et le nitrate de cette deuxième série s'obtiennent en faisant bouillir, avec un sel d'argent, l'iodure $N_2 H_6 Pt I_2$. La réaction est alors très nette :

$$N_2 H_6 Pt I_2 + Ag O, A = I_2 Ag + N_2 H_6 Pt O, A.$$

Ces sels cristallisent moins facilement que ceux de la première série; ils rougissent fortement la teinture de tournesol.

Le nitrate $N_2 H_6 Pt O, N_2 O_5$ ne contient pas d'eau; le sulfate en retient un équivalent qu'on ne peut lui enlever : $N_2 H_6 Pt O, S O_3, H_2 O$.

Quelques gouttes d'acide chlorhydrique ou d'un chlorure, versées dans un sel de cette série, y produisent, au bout de quelques instants, un précipité cristallin d'un beau jaune isomère du sel de Magnus : $N_2 H_6 Pt Cl_2$, et qui donne, comme lui, en se dissolvant dans l'ammoniaque, les cristaux $N_2 H_{12} Pt Cl_2$.

Le sel vert de Magnus, insoluble dans l'eau, peut être

Digitized by Google

changé en son isomère, le sel jaune soluble dans l'eau bouillante. En effet, le sel vert se dissout à la longue, dans une solution concentrée et bouillante de nitrate ou de sulfate d'ammoniaque ; par le refroidissement se précipitent de belles paillettes jaunes, de même composition que le sel vert de MAGNUS : $N_2 H_6 Pt Cl_2$.

En versant du bichlorure de platine dans le chlorure $N_4 H_{12} Pt Cl_2$ en solution, on obtient un précipité abondant d'un vert olive. Dans ce cas, un seul équivalent de bichlorure de platine est uni à deux équivalents du chlorure $N_4 H_{12} Pt Cl_2$, et ce précipité vert a pour formule :

$$Pt Cl_4, 2 (N_4 H_{12} Pt Cl_2).$$

Au contact d'un excès de bichlorure de platine, le précipité vert se transforme immédiatement en une poussière rouge tripoli, peu soluble et cristalline ; dans ce sel, un équivalent de chlorure de platine est combiné à un seul équivalent de chlorure $N_4 H_{12} Pt Cl_2$. La formule du sel rouge tripoli est : $Pt Cl_4 N_4 H_{12} Pt Cl_2$.

Première série.

$N_4 H_{12} Pt O, H_2 O$. Base isolée.
$N_4 H_{12} Pt O, S O_3$. Sulfate.
$N_4 H_{12} Pt O, N_2 O_5$. Nitrate.
$N_4 H_{12} Pt O, H_2 O C O_2$. Carbonate.
$N_4 H_{12} Pt O, H_2 O 2 (C O_2)$. Bicarbonate.
$N_4 H_{12} Pt Cl_2 + H_2 O$. Chlorure.
$N_4 H_{12} Pt, Br$. Bromure.
$N_4 H_{12} Pt, I_2$. Iodure.
$N_4 H_{12} Pt, Cl_2 + Pt Cl_4$. Sel double rouge.
$2 (N_4 H_{12} Pt, Cl_2) + Pt Cl_4$. Sel double vert.

Deuxième série.

$N_2 H_6 Pt O$. Obtenu en chauffant : $N_2 H_6 Pt O, H_2 O$.
$N_2 H_6 Pt O, N_2 O_5$. Nitrate.
$N_2 H_6 Pt O, S O_3, H_2 O$. Sulfate.

N_2 H_6 Pt, I_2. Iodure.

N_2 H_6 Pt, Cy_2. Cyanure.

N_2 H_6 Pt, Cl_2. Chlorure, sel vert de MAGNUS et son isomère jaune.

Sauf le cyanure et le N_2 H_6 Pt O obtenu en chauffant à 110° la base N_4 H_{12} Pt O, H_2 O, tous les sels de la deuxième série se dissolvent dans l'ammoniaque et reproduisent ceux de la première.

De même, en chauffant certains sels de la série à deux équivalents d'ammoniaque, d'une manière convenable, on obtient le sel correspondant dans la série à un équivalent. C'est ainsi qu'à 250° le chlorure N_4 H_{12} Pt Cl_2 par l'équivalent d'ammoniaque N_4 H_{12}, et se transforme en une poudre jaune isomère du sel de MAGNUS N_4 H_{12} Pt Cl_2.

Les deux séries qui viennent d'être décrites établissent d'une manière certaine l'existence de deux bases nouvelles contenant du platine. (REISET.)

CYANOGÈNE.

PAGE 124.

Acide cyanique.

Combinaison de l'acide cyanique avec l'acide hydrochlorique. — Ce corps a été obtenu accidentellement par WŒHLER dans une expérience pour préparer de l'acide cyanique en décomposant le cyanate de potasse par le gaz hydrochlorique. Lorsqu'on place le sel bien desséché dans un tube long ou dans une cornue tubulée, et qu'on y fait passer le gaz desséché par du chlorure de calcium, il s'échauffe beaucoup, et il distille un liquide incolore qui diffère de l'acide cyanique en ce qu'il ne se décompose pas instantanément, mais se conserve longtemps dans des flacons bouchés. Ce liquide ne se

Digitized by Google

produit pas si on chauffe le sel dans le gaz; il se forme aussi beaucoup de cyamélide qui reste en suspension dans l'eau quand on y dissout le chlorure de potassium; le cyanate d'argent paraît se prêter le mieux à cette préparation.

Cette combinaison est un liquide incolore, d'une odeur très forte et qui fume beaucoup à l'air; son odeur participe de celle de l'acide cyanique et de celle de l'acide hydrochlorique; à l'air humide ou lorsqu'on y pousse l'haleine, on la voit mousser et faire effervescence en se transformant en acide carbonique et en sel ammoniac. L'eau la décompose vivement avec production de chaleur et dégagement d'acide carbonique. L'alcool la décompose aussi avec dégagement de chaleur, en produisant de l'acide hydrochlorique et de l'éther cyanurique.

Chauffée seule, elle se transforme en acide hydrochlorique et cyamélide; voilà pourquoi on n'obtient pas cette combinaison lorsqu'on fait intervenir la chaleur dans la préparation, ou que le sel s'échauffe trop. A 0° elle se conserve dans un tube étroit scellé à la lampe; mais à la température ordinaire, elle se concrète peu à peu en une masse cristalline, composée d'un mélange de cyamélide et de sel ammoniac, tandis que de l'acide hydrochlorique et de l'acide carbonique se dégagent et se compriment presque au point de se condenser.

Toutes ces propriétés pourraient fort bien s'appliquer à une dissolution d'acide hydrochlorique dans l'acide cyanique hydraté; mais la composition constante du produit s'oppose à cela. A voir comment ce produit se forme, on pourrait le considérer comme une combinaison de 1 éq. d'acide cyanique, 1 éq. d'eau, 1 éq. de chlorure d'hydrogène; il devrait alors contenir 44,4 p. c. de chlore : deux déterminations de chlore avec de la matière de préparations différentes ont donné 45 et 44,04 p. c. de chlore.

Afin d'éloigner dans les analyses l'excès d'acide hydrochlorique, il faut faire passer du gaz hydrogène sec dansle vase où la combinaison est recueillie; on en remplit alors par aspiration de petites ampoules minces et pesées d'a-

vance, qui, scellées à la lampe et pesées de nouveau, sont cassées par l'agitation sous l'eau, dans un vase fermé.

La formule empirique de cette combinaison serait, d'après cela, $C_2 N_2 O$ aq. $+ H_2 Cl_2$. Ce genre de combinaison est jusqu'à présent sans exemple. Il serait plus probable que ce fût une combinaison de chlorure de cyanogène avec 2 équiv. d'eau, $C_2 N_2 Cl_2 + 2$ aq.; mais cette manière de la représenter aurait contre elle que le chlorure de cyanogène a la propriété de se décomposer aisément avec l'eau. D'ailleurs l'odeur de cette combinaison ne ressemble en rien à celle du chlorure de cyanogène.

Le cyanate d'argent, mis en contact avec de l'hydrogène sulfuré sec, s'échauffe beaucoup et se transforme en sulfure d'argent et en cyamélide. (Wœhler.)

PAGE 126.

Urée.

Suivant les observations de Pelouze, il n'existe ni lactate ni hippurate d'urée.

BENZOILE.

PAGE 239.

Acide benzoïque.

On peut préparer cet acide en dissolvant, à l'aide de la chaleur, le benjoin pulvérisé dans environ son volume d'alcool concentré; puis on ajoute successivement à cette solution encore chaude une quantité d'acide chlorhydrique suffisante pour précipiter la résine; enfin on soumet le tout à la distillation. L'acide benzoïque passe à l'état d'éther benzoïque, qui reste en partie dissous dans le produit de la distillation alcoolique. On continue la distillation,

Digitized by

autant que la consistance de la matière le permet. Lorsque celle-ci devient trop épaisse, on la laisse refroidir; on y verse de l'eau chaude, et on continue de nouveau la distillation jusqu'à ce qu'il ne passe plus d'éther; l'eau qui reste dans la cornue est séparée encore chaude de la substance résineuse. Elle laisse déposer, par le refroidissement, de l'acide benzoïque, provenant, sans doute, de la décomposition de l'éther benzoïque.

Le produit de la distillation est traité par la potasse caustique jusqu'à la destruction totale de l'éther; puis il est chauffé jusqu'à l'ébullition et saturé par de l'acide chlorhydrique. La liqueur donne, par le refroidissement, de l'acide benzoïque cristallisé.

Il paraît évident que ce mode de préparation donne tout l'acide benzoïque contenu dans le benjoin. Il importe de faire remarquer, pour les usages pharmaceutiques, que l'acide benzoïque ainsi préparé a tout-à-fait l'odeur de l'acide préparé par sublimation.

PAGE 245.

Hydrure de sulfobenzoïle.

Nous avons décrit, t. II, le produit obtenu par LAURENT par l'action du sulfhydrate d'ammoniaque sur l'hydrure de benzoïle.

LAURENT vient de publier quelques observations relatives à l'action de la chaleur sur ce produit.

Quand on chauffe de l'hydrure de sulfobenzoïle $C_{14} H_{12} S_2$ dans une cornue munie d'un récipient et d'un tube destiné à recueillir les gaz, il ne tarde pas à entrer en fusion. Si l'on arrête alors l'opération, l'hydrure de sulfobenzoïle se solidifie lentement, en donnant une masse transparente qui se laisse d'abord tirer en fils, qui devient ensuite cassante, sans offrir une trace de cristallisation. Si on le chauffe de nouveau, et si on le tient en fusion pendant plusieurs minutes, il peut alors très bien cristalliser, mais il a changé de nature.

Digitized by Google

Pendant qu'on le chauffe, il se dégage de l'hydrogène sulfuré en grande abondance, et il se condense dans le récipient une petite quantité d'un liquide très volatil, qui possède toutes les propriétés du sulfure de carbone.

Lorsque le dégagement de gaz a cessé, on peut élever considérablement la température du résidu avant que la distillation commence. On pourrait se dispenser de faire cette dernière opération, car le résidu passe sans s'altérer. Cependant il vaut mieux le distiller, parce qu'il se compose de deux produits différemment volatils, que l'on peut plus facilement séparer en mettant à part les premiers produits de la distillation, qui se solidifient en écailles, tandis que ceux qui viennent après se solidifient en aiguilles.

Le premier produit est le *stilbène;* le second est une substance particulière nommée, par Laurent, *sulf-essale.*

Pour obtenir le stilbène pur, on fait bouillir avec de l'alcool les premières portions de la distillation; on filtre pour séparer le sulf-essale, qui est presque insoluble dans l'alcool, et on laisse refroidir la liqueur. Il se dépose des lames rhomboïdales plus ou moins allongées; on les jette sur un entonnoir, et après les avoir laissées égoutter, on les fait dissoudre dans une fiole à fond plat, dans un excès d'éther bouillant. La dissolution, abandonnée ainsi à une évaporation lente et spontanée, laisse déposer des cristaux de stilbène très beaux et très purs.

Ce corps est incolore, doué de l'éclat nacré de la stilbite. Il est inodore; sa vapeur l'est également.

Il est assez soluble dans l'alcool bouillant (moins que la naphtaline), très peu dans l'alcool froid. Il y cristallise ordinairement en tables rhomboïdales assez aiguës, et le plus souvent groupées les unes à la suite des autres, suivant la grande diagonale. Il est plus soluble dans l'éther que dans l'alcool; il y cristallise en tables semblables à celles de la naphtaline: ce sont des prismes obliques à base rhombe.

Son point de fusion est assez variable. Après avoir été fondu dans un tube placé dans un bain d'huile, on a pu le faire solidifier à 118°, en l'agitant. Sans agitation, il cristal-

Digitized by Google

lise plus souvent vers 110°, et rarement à 100° ; il se prend, dans tous les cas, en une masse composée d'écailles.

Il distille sans altération ; il bout vers 292°. La densité de sa vapeur a été prise de deux manières ; par le procédé ordinaire, elle a été trouvée de 8,40.

Le chlore se combine avec le stilbène à l'aide de la chaleur, ou bien il le décompose en enlevant de l'hydrogène. Le brome se combine aussi avec lui.

L'acide nitrique bouillant donne naissance à plusieurs produits.

L'acide sulfurique de Nordhausen le dissout à chaud. En saturant la liqueur avec de la baryte, on obtient un sulfosel soluble.

L'acide chromique étendu ne le décompose pas. Concentré, il l'attaque avec violence sous l'influence de la chaleur. Si l'on fait l'opération dans une cornue et que l'on ajoute ensuite un peu d'eau, on obtient par la distillation quelques gouttelettes huileuses qui ont l'odeur et la saveur de l'essence d'amandes amères ; exposées à l'air, elles se solidifient en petites aiguilles.

Sous l'influence de l'acide chromique, il se dédouble donc en s'oxidant, et il régénère l'essence d'amandes amères qui a servi à le former. C'est le premier exemple de désoxidation et de réoxidation d'une substance organique. (Laurent.)

Chlorure de stilbène a. $C_{28}\,H_{24}$, Cl_4. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans du stilbène fondu, il est absorbé sans qu'il se dégage sensiblement de l'acide hydrochlorique. En prolongeant l'action de ce gaz, et en élevant la température, il se forme de nouveaux produits qui sont accompagnés d'un dégagement de vapeurs acides ; en arrêtant l'opération, on trouve le stilbène transformé en quatre nouveaux composés. En prolongeant plus longtemps l'action du chlore, on obtiendrait sans doute d'autres résultats.

Pour purifier le chlorure *a*, on le fait dissoudre dans une assez grande quantité d'éther, à l'aide de l'ébullition. On abandonne la liqueur à elle-même dans une fiole imparfaitement bouchée ; si l'on a ajouté assez d'éther pour qu'il ne

Digitized by Google

se dépose par le refroidissement, on obtient, au bout de quelques jours, par l'évaporation spontanée, de petits cristaux transparents très nets, qui appartiennent au système prismatique oblique, à base rectangulaire.

Ce chlorure est très peu soluble dans l'éther, et presque insoluble dans l'alcool bouillant. Il est en partie volatil sans décomposition ; cependant, en brusquant la distillation, il se dégage de l'acide hydrochlorique, et l'on obtient une matière huileuse. Une dissolution bouillante de potasse le transforme en chlostilbase *a*. (LAURENT.)

Chlorure de stilbène b. $C_{28} H_{24} Cl_4$. — On vient de voir que ce chlorure restait mêlé avec le chlorure de chlostilbase et avec une matière huileuse. Pour les séparer les uns des autres, on les fait dissoudre dans l'éther, auquel on ajoute un peu d'alcool ; par l'évaporation spontanée, les deux corps solides se déposent en même temps, tandis que l'huile reste dans la dissolution.

Le chlorure *b* forme des tables rectangulaires ou octogonales transparentes; l'autre ressemble à de petites lentilles blanches et opaques. On les sépare mécaniquement, puis on les fait dissoudre séparément dans un mélange d'alcool et d'éther, afin de les purifier par une nouvelle cristallisation.

Le chlorure *b* cristallise en tables octogonales ; toutes les arêtes horizontales sont tronquées.

Il est incolore, lamelleux, légèrement nacré et transparent; l'alcool le dissout très bien, l'éther encore mieux. Une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le transforme en chlostilbase *b*. (LAURENT.)

Chlorure de chlostilbase. $C_{28} H_{22} Cl_6$. — Ce chlorure cristallise sous la forme de lentilles blanches et opaques; il est un peu moins soluble dans l'éther que le précédent. On peut même se servir de ce liquide pour séparer ces deux corps ; mais il faut multiplier les cristallisations. Il fond à 85° ; une dissolution alcoolique et bouillante de potasse le décompose. Il se forme du chlorure de potassium et une matière huileuse chlorée. (LAURENT.)

Bromure de stilbène. $C_{28} H_{24} Br_4$. — On prépare ce composé en versant du brome sur le stilbène ; ces deux corps se combinent en dégageant des traces d'acide hydrobromique. Il se forme une poudre blanche insoluble dans l'alcool et dans l'éther ; on la purifie en la lavant avec ce dernier liquide.

La distillation décompose ce bromure. Il se dégage de l'acide hydrobromique accompagné d'un peu de brome. (LAURENT.)

Chlostilbase a. $C_{28} H_{22} Cl_2$. — Lorsqu'on fait bouillir le chlorure de stilbène *a* avec une dissolution alcoolique de potasse, il se forme du chlorure de potassium et une matière huileuse que l'on précipite par l'eau ; c'est le chlostilbase *a*.

Il est soluble dans l'alcool et l'éther, il distille sans altération ; le brome se combine avec lui. (LAURENT.)

Chlostilbase b. — C'est une huile qui ressemble à la précédente. On la prépare en traitant le chlorure de stilbène *b* par une dissolution alcoolique de potasse ; elle est volatile sans décomposition. Sa décomposition doit être, sans doute, semblable à celle du chlostilbase *a*. L'action que le brome exerce sur ces deux corps vient confirmer cette hypothèse et établir une différence entre eux. (LAURENT.)

Bromure du chlostilbase a. $C_{28} H_{22} Cl_2 + Br_4$. — Lorsqu'on verse du brome sur le chlostilbase *a*, ces deux corps se combinent immédiatement. On obtient une matière solide qui est peu soluble dans l'alcool et dans l'éther ; pour la purifier, on la fait dissoudre dans ce dernier liquide bouillant. Par l'évaporation spontanée, il se dépose de petits prismes à six pans, terminés par deux facettes. (LAURENT.)

Bromure du chlostilbase b. $C_{28} H_{22} Cl_2 + Br_4$. — Le chlostilbase *b* se comporte avec le brome comme son isomère. Les deux corps se combinent immédiatement sans dégagement de vapeurs acides, et l'on obtient une matière solide, que l'on purifie en la faisant dissoudre dans l'éther bouillant, puis cristalliser par évaporation spontanée. Ce bro-

mure donne des cristaux mal déterminés dont il est impossible de reconnaître la forme.

Par la distillation, il se décompose en brome, acide hydrobromique et en une nouvelle matière cristallisée en aiguilles. (LAURENT.)

Nitrostilbase et nitrostilbèse. — Pour obtenir ces corps, on fait bouillir du stilbène avec de l'acide nitrique; il se forme une matière jaune, solide, résineuse.

Acide nitrostilbique. $C_{28} H_{22} N_2 O_{14}$—Lorsqu'on fait bouillir pendant un quart d'heure quelques grammes de stilbène avec l'acide nitrique, on obtient d'une part une matière jaune, solide, et une dissolution acide qui, étant décantée et étendue d'un peu d'eau, laisse déposer par le refroidissement une poudre légère, jaunâtre et cristalline. Elle renferme l'acide nitrostilbique; pour purifier celui-ci, on verse de l'ammoniaque faible sur la poudre jaune : l'acide se dissout; l'on filtre et l'on verse dans la dissolution de l'acide nitrique; il se forme un précipité qu'on filtre, lave et dessèche.

L'acide nitrostilbique est légèrement jaunâtre, presque insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool, encore plus dans l'éther; il fond à une température très élevée et se sublime en paillettes. (LAURENT.)

SALICYLE.

PAGE 296.

Acide salicylique.

Action de l'acide nitrique sur l'acide salicylique. — Lorsque, suivant GERHARDT, on verse de l'acide nitrique bouillant sur de l'acide salicylique cristallisé, la réaction est extrêmement vive, et ce dernier se convertit en une masse

Digitized by

jaune-rougeâtre et résinoïde. On la lave d'abord à l'eau froide pour enlever l'excédant d'acide nitrique, et on la dissout ensuite dans l'eau bouillante, qui la dépose, par le refroidissement, sous formes d'aiguilles déliées et jaunâtres. Ces aiguilles sont de l'*acide indigotique* pur.

L'acide indigotique, préparé par ce procédé, est jaunâtre et présente tous les caractères décrits par Buff; il communique aux persels de fer une teinte d'un rouge de sang, et dégage des vapeurs nitreuses quand on le chauffe avec un mélange de peroxyde de manganèse et d'acide sulfurique. Sa dissolution jaunit l'épiderme et ne peut pas être filtrée sans communiquer au filtre une teinte jaune, et sans se colorer davantage elle-même.

Cet acide paraît également se produire dans les premiers moments de la réaction de l'acide nitrique étendu par la salicine; en effet, en portant une ou deux fois en ébullition de la salicine avec de l'acide nitrique étendu de dix fois son volume d'eau, elle jaunit en dégageant des vapeurs rouges, ainsi que l'odeur de l'hydrure de salicyle; les persels de fer communiquent alors à la solution une couleur d'encre. Par le repos, elle dépose de l'hydrure de salicyle, dont la quantité augmente si l'on évapore doucement le mélange sans faire bouillir. Mais lorsqu'on porte le tout de nouveau en ébullition, la liqueur s'éclaircit, et ensuite, au bout de quelque temps, elle dépose par le refroidissement des aiguilles qui rougissent par les persels de fer. Enfin, l'action prolongée de l'acide nitrique finit par transformer la salicine en acide nitro-picrique qui ne se colore plus par les sels de fer, mais dont la dissolution jaune devient plus foncée par la potasse, et donne avec elle un sel peu soluble. On voit donc que la transformation de la salicine en acide nitro-picrique n'est pas brusque, mais qu'elle est précédée de l'apparition de plusieurs produits, qui eux-mêmes se convertissent peu à peu en acide nitro-picrique. (Gerhardt.)

Gerhardt recommande comme le meilleur procédé pour préparer l'acide indigotique, celui qui consiste à décomposer l'acide salicylique par l'acide nitrique fumant. On se procure d'a-

bord le premier à l'aide de la salicine et de la potasse fondante, et, après l'avoir lavé légèrement pour enlever le chlorure de potassium, on le dessèche et on le traite directement par l'acide fumant dans un verre à pied qu'on maintient dans de l'eau froide ; après chaque affusion d'acide nitrique, on mélange bien la masse avec une baguette, jusqu'à ce que de nouvelles portions d'acide ne l'attaquent plus. La faible quantité de vapeur nitreuse qui se dégage dans la réaction provient de l'acide nitrique fumant, et ne résulte pas de la décomposition de l'acide nitrique lui-même. (GERHARDT.)

Action du brome sur l'acide salicylique. — Le brome, de même que l'acide nitrique fumant, attaque l'acide salicylique cristallisé ; il se produit aussi une masse résineuse qui, dissoute dans l'eau bouillante, dépose une poudre blanche et cristalline fort soluble dans l'alcool et s'y déposant par l'évaporation en cristaux assez volumineux.

L'équation en vertu de laquelle il se forme s'exprime ainsi (GERHARDT) :

$$C_{14} H_{12} O_6 + Br_4 = C_{14} H_{10} Br_2 O_6 + H_2 Br_2.$$

L'acide bromo-salicylique est bien moins soluble dans l'eau que l'acide salicylique.

Salicylate d'oxyde de méthyle.

Formule : $C_2 H_6 O, C_{14} H_{10} O_5$.

On emploie, depuis environ deux ans, dans le commerce de la parfumerie européenne, une essence désignée sous le nom d'*huile de Wintergren*, et qui est fournie par une plante de la famille des bruyères, connue sous le nom de *Gaultheria procumbens*. Elle provient surtout de la Nouvelle-Jersey, où la plante qui la fournit existe en grande abondance.

Elle réside dans les fleurs, d'où on peut l'extraire directement en faisant macérer ces dernières dans l'alcool ou l'éther; cette essence diffère donc essentiellement des huiles d'amandes amères, d'ulmaire, etc., qui ne préexistent pas dans les

semences ou les fleurs qui les fournissent, mais qui sont au contraire le résultat de l'action de l'eau et des ferments sur des matières particulières existant dans ces semences ou ces fleurs.

Cette huile présente la composition d'un éther composé, du salicylate de méthylène, ainsi que l'établissent les recherches de Cahours.

Telle que cette huile est livrée au commerce, elle présente une teinte ambrée ; mais une simple rectification suffit pour la donner tout-à-fait incolore, ou du moins elle n'offre plus alors qu'une teinte légèrement jaunâtre.

Son odeur, à la fois forte et suave, est très persistante.

C'est la plus pesante des huiles connues.

Sa densité est de 1,18 environ à la température de 10° ; elle commence à bouillir vers 200° ; la température s'élève peu à peu, et se fixe bientôt à 222° ; l'huile distille alors sans éprouver d'altération. Les premières parties qui distillent contiennent en effet une huile plus légère que l'eau, et qui n'est mélangée qu'en petite portion au salicylate de méthylène. Nous donnerons bientôt les propriétés de cette huile, qui présente exactement la même composition que l'essence de térébenthine.

La saveur de l'huile pesante est chaude et aromatique ; elle est peu soluble dans l'eau, assez cependant pour lui communiquer sa saveur et son odeur. L'alcool et l'éther la dissolvent en toute proportion ; il en est de même des essences de térébenthine et de citron.

La solution aqueuse de cette huile, lorsqu'elle est parfaitement neutre, prend une couleur violacée par l'addition de quelques gouttes d'un sel de peroxide de fer ; si l'huile est légèrement acide, il se manifeste une coloration violette très riche et très intense.

Lorsqu'on met cette huile en contact avec une dissolution concentrée de potasse ou de soude caustiques, le tout se prend en une masse cristalline qui se dissout complétement dans l'eau ; un acide ajouté à cette dissolution détermine la

Digitized by Google

séparation de l'huile, douée de toutes ses propriétés primitives.

Si l'on chauffe le mélange d'huile et d'alcali, ou bien qu'on l'abandonne à lui-même pendant 24 heures, l'addition d'un acide ne sépare plus l'huile, mais bien une substance solide, susceptible de cristalliser en prismes doués de beaucoup d'éclat, et qui présente les propriétés et la composition de l'acide salicylique.

Cette huile forme, avec la baryte et les oxydes de plomb et de cuivre, des combinaisons insolubles et bien définies.

Lorsqu'on soumet à la distillation un mélange d'huile et de baryte anhydre en excès, de l'acide carbonique se fixe sur la baryte, tandis qu'il passe à la distillation une huile parfaitement neutre, décrite sous le nom d'anisole et obtenue pour la première fois en plaçant dans les mêmes circonstances l'acide anisique cristallisé.

Le chlore et le brome réagissent avec énergie sur cette huile; il se dégage des acides chlorhydriques ou bromhydriques en grande abondance, et l'on obtient, suivant l'époque à laquelle on arrête la réaction, des produits cristallisés qui dérivent de l'huile par substitution.

Les composés précédents, distillés avec du bicyanure de mercure bien sec, donnent de nouveaux produits dans lesquels le chlore ou le brome se trouvent remplacés par du cyanogène.

L'iode se dissout dans l'huile, qu'il colore en brun, mais sans former avec elle de combinaison.

Lorsqu'on ajoute à cette huile de l'acide nitrique fumant par petites portions, en ayant soin de refroidir le vase dans lequel sont placées les matières réagissantes, afin d'éviter une trop brusque élévation de température, on obtient une première combinaison dont la composition est assez remarquable : c'est de l'indigotate de méthylène; en ajoutant une plus forte proportion d'acide et en chauffant le mélange vers la fin de la réaction, on obtient des produits dérivés de la substance primitive par la substitution de la vapeur nitreuse

à l'hydrogène ; en épuisant l'action de l'acide nitrique, on obtient en dernier lieu de l'acide nitro-picrique.

Lorsque l'on fait digérer en vase clos un mélange de un volume de salicylate de méthylène et de 4 à 5 volumes d'ammoniaque liquide, l'huile ne se dissout pas comme lorsqu'on emploie une dissolution de potasse ou de soude caustiques. Si l'on abandonne le mélange à lui-même, on voit le volume de l'huile diminuer graduellement ; au bout de quelques jours, toute l'huile a disparu, et l'on n'a plus qu'un liquide homogène de couleur brunâtre, renfermant un acide particulier, résultant de l'action réciproque de l'ammoniaque et de l'acide salicylique anhydre. Ce nouvel acide possède exactement la composition de l'acide anthranilique, mais il en diffère entièrement par les propriétés.

Action des alcalis hydratés sur le salicylate d'oxyde de méthylène. — Lorsqu'on met en contact, à froid, le salicylate de méthylène avec une dissolution aqueuse de potasse concentrée, on obtient une masse blanche cristalline, entièrement soluble dans l'eau froide ; une dissolution de soude caustique se comporte absolument de la même manière. Si l'on ajoute du salicylate de méthylène à une dissolution de soude de baryte, dans l'eau, il se dépose des flocons cristallins qui augmentent à mesure que la liqueur se refroidit. Les différents produits dont nous venons de signaler la formation sont de véritables combinaisons de salicylate de méthylène avec l'alcali employé.

Si l'on ajoute à la dissolution du sel de potasse une dissolution de sels de plomb, de cuivre, de zinc, on obtient des combinaisons qui sont insolubles. Tous les composés précédents traités par un acide forment des sels correspondants, tandis que le salicylate de méthylène se trouve mis en liberté.

Si, au lieu de faire réagir à froid la potasse sur le salicylate de méthylène, on fait intervenir la chaleur, les choses se passent autrement : l'eau intervient dans la réaction et se porte sur l'éther méthylique, pour régénérer de l'esprit de bois, en même temps qu'il se forme un salicylate alcalin.

Le salicylate d'oxide de méthyle se comporte donc, à l'égard des bases alcalines et des oxydes métalliques, comme un véritable acide : aussi Cahours l'a-t-il appelé *acide gaulthérique* en raison de son origine.

Gaulthérates. — Les gaulthérates de potasse et de soude se dissolvent en forte proportion dans l'eau ; celui de strontiane est moyennement soluble dans ce liquide ; les gaulthérates de baryte, de cuivre et de plomb sont insolubles. Un acide minéral ajouté à ces composés met l'acide gaulthérique en liberté, en formant de nouveaux sels. Soumis à la distillation sèche, ils se décomposent en donnant naissance à des produits analogues à ceux que fournissent les acides organiques volatils.

Gaulthérate de potasse. — Ce composé s'obtient en agitant une dissolution de potasse pure à 45°, bien débarrassée de carbonate et étendue de son volume d'eau, avec un léger excès d'huile de gaulthéria. Il se précipite sous la forme d'écailles nacrées douées de beaucoup d'éclat. Cette matière est ensuite jetée sur un filtre, lavée rapidement avec la plus faible quantité d'eau froide possible, et comprimée entre des doubles de papier buvard. Ces cristaux sont enfin repris par de l'alcool absolu, qui les dissout et laisse de côté la petite quantité de carbonate de potasse qui pourrait les souiller. La dissolution alcoolique, évaporée dans le vide, laisse déposer le sel de potasse sous la forme d'aiguilles blanches d'une finesse extrême, accolées les unes aux autres, et présentant l'aspect de l'amiante.

Ce sel se dissout en grande quantité dans l'eau ; l'addition d'un acide forme un sel de potasse en régénérant de l'acide gaulthérique.

Chauffé encore humide, ce sel fond, laisse dégager de l'esprit de bois, et se transforme en salicylate de potasse.

Gaulthérate de soude. — En remplaçant la dissolution aqueuse de potasse par une dissolution de soude, on obtient un composé semblable au précédent, mais qui se dissout en moindre proportion dans l'eau. Il se comporte absolument de la même manière que le sel de potasse.

Gaulthérate de baryte. — Ce composé se prépare en versant de l'huile de gaultheria goutte à goutte dans une dissolution aqueuse de baryte tant qu'il se forme un précipité. Si la dissolution de baryte est chaude, le sel ne se précipite pas totalement; une très faible portion se dépose par le refroidissement, sous la forme d'écailles cristallines d'un beau blanc. Ces cristaux sont jetés sur un filtre, lavés avec de l'eau distillée, puis avec de l'alcool, enfin séchés dans le vide sec.

Soumis à la distillation sèche, ce composé se détruit en se transformant entièrement en carbonate de baryte et en anisole.

La dissolution de gaulthérate de potasse forme des précipités dans les sels de plomb, de cuivre et de mercure. (Cahours.)

Action du brome sur le salicylate d'oxyde de méthyle. — Le brome, en réagissant sur le salicylate de méthylène, donne naissance à deux produits bien définis, dérivés par substitution, sur la préparation desquels nous allons donner quelques détails.

Lorsqu'on verse du brome goutte à goutte sur du salicylate de méthylène pur et privé d'eau, il se développe beaucoup de chaleur, et du gaz bromhydrique se dégage en abondance; si, lorsque, par le refroidissement, la matière s'est prise en masse, on la lave d'abord avec de l'alcool faible et froid pour enlever l'excès d'acide bromhydrique, et qu'on la traite ensuite par l'alcool à 36° bouillant, la liqueur laisse déposer, en se refroidissant, des lamelles cristallines douées de beaucoup d'éclat qu'on peut en séparer au moyen du filtre. Si l'on évapore ensuite le liquide filtré à moitié environ de son volume et qu'on l'abandonne au repos, il se dépose une nouvelle quantité de cristaux; la liqueur claire décantée contient alors, à l'état de dissolution, un produit qu'on peut obtenir à l'état cristallisé par l'évaporation, et que Cahours désigne sous le nom de *salicylate de méthylène monobromé.*

Les cristaux précédents, repris par la quantité d'alcool à

Digitized by Google

36° nécessaire, pour les dissoudre, à la température de l'ébullition, donnent, par le refroidissement, une substance cristallisée en prismes très brillants qui fondent à une température plus élevée que les précédents; ce nouveau produit est le salycilate de méthylène bibromé.

Ce dernier, mis en présence d'un excès de brome, et exposé à l'action directe de la lumière solaire, n'éprouve pas d'altération après un contact de 15 ou 20 jours, à une époque où l'insolation est même assez forte. (Cahours.)

Le *salicylate de méthylène monobromé*, préparé par la méthode précédente, peut être purifié par deux ou trois cristallisations, dans l'alcool ou par la sublimation; en employant ce dernier moyen, on en perd toujours une certaine quantité.

A l'état de pureté, ce composé possède une odeur particulière aux produits de cette espèce; il est presque entièrement insoluble dans l'eau, très soluble au contraire dans l'alcool.

Lorsqu'on ajoute de l'eau à sa distillation, dans ce véhicule, elle devient laiteuse; mais ce n'est qu'au bout de quelque temps que ce corps se sépare sous la forme d'aiguilles fines et soyeuses. L'éther le dissout avec facilité.

Il fond à la température de 55°. Traité par une dissolution froide et concentrée de potasse, il se dissout en produisant une combinaison analogue à celle que forme le salicylate lui-même.

Lorsque, au lieu d'opérer à froid, on fait intervenir la chaleur, les choses se passent autrement; la matière se dissout d'abord, puis se décompose entièrement.

Le salicylate de méthylène monobromé, mis en contact avec une dissolution concentrée d'ammoniaque, finit par disparaître au bout d'un temps assez long. La dissolution, traitée par un acide minéral, laisse déposer des flocons blancs solubles dans l'alcool, qui se séparent à l'état cristallin de ce dissolvant. Cette même dissolution, évaporée à sec, et soumise à la distillation, laisse d'abord dégager de

l'ammoniaque, puis il passe bientôt un liquide qui se concrète en une masse cristallisée jaune de soufre, qui contient de l'azote et qui correspond à la salicylamide.

Lorsqu'on verse sur le produit précédent du brome par petites portions, on observe une élévation de température assez marquée et un dégagement de gaz bromhydrique abondant.

Si l'on ajoute un excès de brome, on obtient pour résultat de cette action une substance cristallisée en prismes assez volumineux, si l'on opère sur une vingtaine de grammes de matière et que la cristallisation s'opère d'une manière lente.

Purifié à l'aide de plusieurs cristallisations dans l'alcool, ce produit se présente sous la forme de prismes incolores qui fondent à une température d'environ 145°, et qui se volatilisent à une température un peu plus élevée. Ce composé est insoluble dans l'eau, plus soluble dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud. Il se dissout à chaud dans une dissolution concentrée de potasse ou de soude, en formant avec ces bases des combinaisons cristallisées; l'addition d'un acide à la liqueur précédente détermine la précipitation du composé bromé intact. (Cahours.)

Action du chlore sur le salicylate d'oxyde de méthyle.— Le chlore se comporte avec ce composé absolument de la même manière que le brome. Si l'on évite d'employer un excès de ce réactif, on obtient un composé correspondant au salicylate de méthylène monobromé, mais qu'il est assez difficile d'obtenir entièrement pur.

Lorsque l'on fait passer, au contraire, dans du salicylate de méthylène un courant de chlore, jusqu'à ce que toute action cesse, on obtient une masse cristalline assez fusible, et qu'on peut considérer comme un mélange d'une petite quantité de salicylate monochloré et de salicylate bichloré.

Cette dernière substance peut être amenée à l'état de pureté en traitant le produit brut par l'alcool bouillant, et abandonnant la liqueur au refroidissement.

Le salicylate bichloré se dépose alors sous forme d'ai-

Digitized by Google

guilles prismatiques légèrement jaunâtres, que l'on peut obtenir entièrement blanches, en leur faisant subir une ou deux cristallisations dans l'alcool.

Cette substance est insoluble dans l'eau, soluble dans l'alcool et l'éther; elle fond à une température de 100° environ, et se volatilise à une température supérieure sans éprouver d'altération. De même que le produit bromé correspondant, le salicylate bichloré se dissout dans une dissolution concentrée de potasse caustique; les acides le séparent intacts de cette combinaison. (Cahours.)

Action de l'acide nitrique sur le salicylate d'oxyde de méthyle.—Lorsqu'on traite l'huile de gaulthéria naturelle ou le salicylate de méthylène par l'acide nitrique fumant, la température s'élève beaucoup, et à tel point que, si l'on n'avait pas soin de refroidir le vase, une partie de la matière serait projetée au-dehors. Au moyen de cette précaution, il se dégage à peine des vapeurs nitreuses, et bientôt tout le liquide se prend en une masse cristalline. En reprenant cette dernière par l'eau bouillante, on enlève l'acide nitrique excédant qui pourrait souiller la matière; le produit, privé d'acide nitrique, est enfin amené à l'état de pureté parfaite au moyen de deux ou trois cristallisations dans l'alcool.

Ainsi préparée, cette matière se présente sous la forme d'aiguilles jaunâtres d'une finesse extrême. Elle est très peu soluble dans l'eau; placée dans ce liquide bouillant, elle s'y fond et présente l'aspect d'une huile très pesante; par le refroidissement, l'eau laisse déposer des aiguilles très fines, d'un blanc légèrement jaunâtre; elle est assez soluble dans l'alcool bouillant. Lorsque ce liquide en est saturé à la température de l'ébullition, il se prend en masse par le refroidissement. Elle fond à une température de 88 à 90°; soumise à l'action d'une chaleur ménagée, elle se volatilise en grande partie sans altération.

L'ammoniaque ne la dissout pas; la potasse et la soude la dissolvent très bien, au contraire, et forment avec elle des combinaisons qui sont sans doute analogues à celles que le salicylate de méthylène forme avec ces mêmes bases.

L'acide nitrique l'attaque en formant de nouveaux produits, et donne pour résultat final de l'acide nitro-picrique.

Indigotate d'oxide de méthyle.

Formule : $C_{14} H_5 N_2 O_9, C_2 H_6 O$.

Si l'on ajoute à l'indigotate de méthylène de l'acide nitrique fumant, en léger excès, une réaction très vive s'établit, et ce composé disparaît dans l'acide, qu'il colore en rouge foncé. En laissant la température s'élever, et l'aidant même à la fin de la réaction, on voit bientôt la liqueur se troubler, et des gouttes oléagineuses se déposer au fond du vase. Si l'on arrête la réaction dès que la proportion de ces dernières cesse d'augmenter, on obtient, par le refroidissement, une masse jaunâtre résineuse, qui se dissout parfaitement dans l'alcool bouillant, et qui se sépare presque en entier de ce véhicule, par le refroidissement, sous forme de longues aiguilles d'un jaune pâle.

Cette matière fond à une température de 95°, et se prend, par le refroidissement, en une masse rayonnée d'un beau jaune. Chauffée avec précaution, elle donne des vapeurs qui se condensent contre les parois froides du vase, sous forme d'aiguilles déliées à peine jaunâtres.

Ce produit, bouilli avec un excès d'acide azotique, jusqu'à ce que ce dernier n'exerce plus d'action, donne, en définitive, une substance qui possède les propriétés de l'acide nitro-picrique dont la formule se représente de la manière suivante :

$$C_{12} H_6 N_8 O_{14}.$$

Action de l'ammoniaque sur le salicylate d'oxyde de méthyle. — Nous avons vu précédemment que le salicylate de méthylène formait, à froid, avec les alcalis hydratés, des combinaisons définies, tandis que, sous l'influence de la chaleur, l'éther composé était détruit, l'acide salicylique et l'esprit de bois devenant libres.

Digitized by Google

L'ammoniaque caustique se comporte d'une manière toute différente ; l'huile ne forme pas avec elle de combinaison, et ne se dissout pas non plus dans la liqueur ammoniacale ; mais lorsqu'on place dans un flacon bouché 1 volume de salicylate de méthylène et 5 à 6 volumes d'une dissolution aqueuse d'ammoniaque à saturation, on voit l'huile disparaître peu à peu. Dans l'espace de quelques jours, la dissolution s'est opérée d'une manière complète ; la liqueur présente alors une couleur d'un jaune brunâtre ; si on l'évapore à une douce chaleur, on obtient, après réduction à moitié du volume primitif, une matière cristallisée en longues aiguilles.

L'évaporation à siccité donne un résidu brunâtre cristallin qui, soumis à la distillation, laisse dégager, au commencement, des vapeurs ammoniacales, puis, bientôt après, un liquide qui se condense contre les parois froides de la cornue, sous la forme d'une masse cristalline d'un jaune de soufre.

Reprise par l'éther, cette matière se dépose, par l'évaporation de ce liquide, sous la forme de lamelles d'un blanc jaunâtre, douées de beaucoup d'éclat.

Celles-ci fondent à une température assez basse, en donnant un liquide qui, par refroidissement, se prend en une masse cristalline.

Cette matière, purifiée à l'aide de plusieurs cristallisations, est à peine soluble dans l'eau froide, beaucoup plus soluble dans l'eau bouillante, qui l'abandonne sous forme de longues aiguilles par le refroidissement, plus soluble encore dans l'alcool et l'éther. Elle rougit assez fortement la teinture de tournesol, possède une odeur aromatique particulière, qui se rapproche de celle de la réglisse anisée, et se volatilise sous l'influence d'une chaleur ménagée, sans éprouver de décomposition sensible. Traitée par l'acide nitrique fumant, cette matière donne un composé dérivé par substitution qui se présente sous la forme de beaux cristaux. Le chlore et le brome l'attaquent en donnant naissance à des combinaisons nouvelles non encore examinées. La com-

position de ce produit est très simple, et dérive facilement de celle du salicylate de méthylène :

$$C_{14} H_{14} N_2 O_4 = C_{14} H_{10} O_4, N_2 H_4.$$

On voit d'après cela que ce produit, identique par sa composition avec l'acide anthranilique, obtenu par Fristzche dans la réaction de la potasse sur l'indigo, n'est autre que la salicylamide.

Action de l'ammoniaque sur l'indigotate d'oxide de méthyle. — Anilamide. — L'indigotate de méthylène ne se dissout pas dans l'ammoniaque liquide ; mais lorsqu'on fait digérer ensemble ces deux produits dans un vase fermé, on voit l'indigotate de méthylène disparaître peu à peu, tandis que la liqueur ammoniacale prend une teinte d'un rouge orangé. Si l'on opère sur 10 à 15 grammes de matière, au bout de trois semaines environ, tout est dissous. Le liquide, évaporé à un feu très doux, laisse déposer sur les bords de la capsule une matière d'un rouge orangé vif, qui se dissout bien dans l'eau, surtout lorsque celle-ci est un peu ammoniacale ; l'addition d'un acide détermine la précipitation de flocons jaunes qui, lavés à l'eau et repris à l'alcool, se séparent, par l'évaporation de ce véhicule, sous la forme de petits cristaux jaunes très brillants, volatils en partie, sans décomposition.

Ce produit se dissout facilement dans l'ammoniaque, la potasse et la soude à froid ; les acides le précipitent intact de ses dissolutions; il se dissout à peine dans l'eau froide, qu'il colore cependant. L'eau bouillante le dissout beaucoup mieux ; l'alcool et l'éther en dissolvent bien davantage.

La dissolution aqueuse de ce produit colore en rouge cerise les sels de peroxide de fer.

Bouilli avec une dissolution concentrée de potasse caustique, il laisse dégager l'ammoniaque, et donne pour résidu de l'indigotate de potasse. Sa formule est, suivant Cahours :

$$C_{14} H_{12} N_4 O_8.$$

Digitized by Google

Action des alcalis anhydres sur le salicylate d'oxide de méthyle. — L'action de la baryte et de la chaux anhydres sur le salicylate de méthylène présente des phénomènes très dignes d'intérêt. En effet, vient-on à laisser tomber ce produit goutte à goutte sur la baryte anhydre, réduite en poudre fine, on observe une élévation très notable de température ; il se forme dans cette circonstance un composé de nature particulière décrit précédemment. Si la baryte est en grand excès, et qu'on soumette le mélange à la distillation sèche, il passe dans le récipient une matière huileuse, dont la majeure partie est insoluble dans la potasse. Cette substance, purifiée à l'aide de plusieurs lavages avec une eau alcaline, desséchée sur du chlorure de calcium fondu et rectifiée, présente exactement la composition de l'anisol, dont Cahours (tome II) a signalé la formation dans la distillation de l'acide nitrique cristallisé en présence de la baryte en excès :

$$C_{16} H_{16} O_6 = C_2 O_4 + C_{14} H_{16} O_2.$$

Si l'on fait réagir le brome sur l'anisol, on peut obtenir deux produits distincts. Le premier résulterait de la substitution de 1 équivalent d'hydrogène et 1 équivalent de brome. Le second résulte de la substitution de 2 équivalents de brome à deux équivalents d'hydrogène. C'est une substance solide, soluble dans l'alcool bouillant d'où elle se dépose, par le refroidissement, sous la forme d'écailles cristallines douées d'un très grand éclat.

Ce corps est fusible à la température de 54° ; soumis à la distillation, il se volatilise sans laisser de résidu ; les vapeurs viennent se déposer contre les parois froides de la cornue sous la forme de petites tables parfaitement nettes et très brillantes.

L'acide nitrique bouillant attaque vivement l'anisol à la température ordinaire. Il se dégage beaucoup de chaleur ; l'addition de l'eau précipite une huile pesante, qui ne tarde pas à se prendre en une masse butyreuse d'apparence cris-

talline. En reprenant ce produit par l'alcool bouillant, ce véhicule prend une teinte d'un vert foncé comparable pour la richesse aux dissolutions de sels de protoxide de chrome, et laisse déposer, par le refroidissement, des aiguilles parfaitement incolores. Ce composé correspond au composé bromé décrit précédemment.

L'acide sulfurique de Nordhausen dissout l'anisol en s'échauffant, et prend une couleur d'un rouge vif; en ajoutant de l'eau à ce produit, la couleur disparaît, il se précipite des aiguilles fines et soyeuses dont on n'a pas fait l'analyse, mais qui doivent, selon toute apparence, présenter une composition analogue à celle de la sulfobenzine.

L'eau retient en dissolution un acide particulier qui correspond à l'acide sulfovinique. Pour le séparer de l'acide sulfurique en excès avec lequel il se trouve mélangé, on sature la liqueur avec du carbonate de baryte ; on obtient de cette manière un sel soluble de cette base qu'on peut facilement séparer du sulfate au moyen du filtre.

Le sel de baryte, cristallisé et desséché, peut se représenter par la formule :

$$2\,SO_3 + C_{14}H_{16}O_2,\ BaO.$$

L'anisol distille sans altération sur l'acide phosphorique anhydre.

Gaulthérylène. — Cahours désigne sous ce nom la matière neutre, et plus légère que l'eau, qui entre en faible proportion dans la composition de l'huile de gaulthéria du commerce. Cette dernière renferme, en effet, plus des 9/10 de son poids de salicylate de méthylène parfaitement pur; le reste consiste en gaulthérylène. Rien de plus simple que la préparation de ce produit.

On fait bouillir l'huile du commerce avec une lessive concentrée de potasse ; la cornue retient en dissolution du salicylate de potasse, tandis qu'il passe à la distillation un mélange d'esprit de bois, d'eau et de gaulthérylène. Des lavages répétés avec une eau alcaline, puis avec de l'eau pure,

enlèvent l'esprit de bois ainsi que des traces de salicylate de méthylène qui aurait pu être entraîné au commencement de l'opération. Le produit lavé est mis en digestion sur du chlorure de calcium fondu, puis distillé sur du potassium.

Ainsi purifié le gaulthérylène se présente sous la forme d'une huile incolore très mobile; son odeur, assez agréable, se rapproche de l'essence de poivre. Elle entre en ébullition à la température de 160°; celle-ci ne varie pas d'un degré pendant toute la durée de la distillation.

Traitée par de l'acide nitrique fumant, cette substance se dissout en dégageant d'abondantes vapeurs rutilantes; en ajoutant de l'eau à la liqueur acide, il se précipite une matière résinoïde.

Le chlore et le brome exercent une action très vive sur le gaulthérylène qu'ils transforment en des produits visqueux, en dégageant une grande quantité de gaz chlorhydrique ou bromhydrique.

Ce produit possède exactement la composition de l'essence de térébenthine, ainsi que l'état de condensation de cette substance.

Salicylate d'oxide d'éthyle.

Formule : $C_4 H_{10} O + C_{14} H_{10} O_5$. — Ce composé s'obtient facilement en soumettant à la distillation un mélange de 2 parties d'alcool absolu, 1 1/2 partie d'acide salicylique cristallisé et 1 partie d'acide sulfurique à 66°. (Cahours.)

Les produits recueillis consistent presque entièrement en alcool qui a échappé à la réaction, puis il passe un mélange d'alcool et d'éther salicylique; mais ce sont les dernières portions qui renferment la plus forte proportion de ce produit. Il faut avoir soin d'arrêter la distillation lorsque l'acide sulfureux commence à se manifester.

Le produit brut, ainsi préparé, est agité à plusieurs reprises avec une eau légèrement ammoniacale, afin d'enlever l'acide qui pourrait souiller l'éther, puis lavé à l'eau pure, séché sur du chlorure de calcium, et distillé deux fois.

Ainsi purifié, l'éther salicylique est incolore, d'une odeur suave, ressemblant un peu à celle du salicylate de méthylène, mais moins forte. Il est plus pesant que l'eau. Il bout vers 225°. Il forme avec la potasse et la soude des combinaisons cristallisées, solubles dans l'eau, qui ressemblent parfaitement à celles que forme le salicylate de méthylène; ces combinaisons sont détruites lorsqu'on y ajoute un acide, et l'éther salicylique, devenu libre, se sépare.

La baryte forme avec l'éther salicylique une combinaison cristalline et peu soluble.

Si, au lieu de faire agir les alcalis à froid sur l'éther salicylique, on fait intervenir la chaleur, la molécule se dédouble en donnant naissance à de l'alcool et à un salicylate.

La baryte anhydre donne avec l'éther salicylique des résultats analogues à ceux que nous avons signalés en parlant du salicylate de méthylène. Lorsque les deux matières sont mises en présence, il se développe beaucoup de chaleur, et par la distillation sèche on obtient un liquide qui ne se dissout qu'incomplétement dans la potasse caustique.

La portion insoluble possède une odeur aromatique, et dérive probablement de l'éther salicylique par une simple élimination d'acide carbonique.

Le chlore et le brome agissent vivement sur l'éther salicylique; mais lorsque l'on conserve en vase clos un mélange de ces deux substances, l'éther finit par disparaître au bout d'un temps assez long, en produisant une liqueur brune entièrement soluble dans l'eau; il se régénère de l'alcool et on obtient la salicylamide.

L'acide nitrique fumant, ajouté goutte à goutte à l'éther salicylique, le dissout en dégageant de la chaleur et se colorant en rouge foncé; l'addition de l'eau détermine la séparation d'une huile qui se solidifie au bout de quelque temps en une masse jaunâtre qui, lavée à l'eau et reprise par l'alcool bouillant, laisse reposer par le refroidissement des aiguilles soyeuses, jaunes: c'est l'éther indigotique.

Bouilli avec un excès d'acide nitrique, il donne naissance à de l'acide carbazotique.

On voit, par l'ensemble des réactions qui précèdent, que l'éther salicylique se comporte absolument de la même manière que le salicylate de méthylène.

Nitro-salicylate d'oxide d'éthyle ou éther indigotique.

Formule : $C_4 H_{10} O, C_{14} H_8 N_2 O_9$. — L'éther indigotique se prépare avec une extrême facilité en ajoutant à l'éther salicylique de l'acide nitrique fumant par petites portions, et ayant soin de refroidir le mélange, afin d'éviter une trop brusque élévation de température.

Il se présente ici un phénomène assez curieux : lorsqu'on étend d'eau la liqueur nitrique, il se précipite une huile pesante, qui peut demeurer liquide pendant plusieurs jours. Si l'on y ajoute quelques gouttes d'ammoniaque, pour saturer l'excès d'acide, cette huile se solidifie à l'instant.

Si l'on fait bouillir cette matière avec de l'eau, elle fond; par le refroidissement, le liquide se prend en une masse cristalline. On reprend cette dernière à plusieurs reprises par l'eau bouillante, afin d'éloigner l'acide nitrique excédant, et l'on dissout la masse résinoïde qui reste pour résidu dans l'alcool bouillant; par l'évaporation du véhicule, l'éther indigotique se dépose sous la forme d'aiguilles jaunâtres, ressemblant singulièrement par l'aspect à l'indigotate de méthylène. Deux ou trois cristallisations dans l'alcool donnent ce produit dans un état de parfaite pureté.

La potasse et la soude caustiques dissolvent à froid l'éther indigotique, en formant des composés correspondants à ceux que produit l'éther salicylique. Les alcalis, à la température de l'ébullition, le détruisent en régénérant de l'alcool et de l'acide indigotique.

L'ammoniaque liquide ne le dissout pas ; mélangé à cette substance, et abandonné dans un flacon bouché, il finit par disparaître ; de l'alcool se trouve régénéré, et la liqueur

ammoniacale retient en dissolution de l'anilamide que l'on peut isoler et purifier par le procédé décrit plus haut.

Action du brome sur l'éther salicylique. — Le brome se comporte avec l'éther salicylique de la même manière qu'avec le salicylate de méthylène. S'il est employé en quantité insuffisante, il produit un composé très soluble dans l'alcool, cristallisable en fines aiguilles, et présentant beaucoup d'analogie avec le salicylate de méthylène monobromé. Ce dernier, traité par un excès de brome, s'échauffe, laisse dégager de l'acide bromhydrique en abondance, et se transforme en un nouveau produit très peu soluble dans l'alcool bouillant, d'où il se dépose, par le refroidissement, sous forme de larges écailles nacrées.

Ce composé fond à une température assez basse, et se prend, par le refroidissement, en une masse cristalline, entièrement semblable à une cristallisation de bismuth. Si l'on opère sur 10 à 15 grammes, on obtient ainsi par fusion des cubes d'un grand volume et d'une parfaite netteté. C'est le plus beau des produits que fournit cette série. Soumis à l'action d'une chaleur ménagée, il se volatilise presque entièrement sans laisser de résidu, et se dépose sous forme cristalline contre les parties froides de l'appareil distillatoire.

L'éther salicylique bibromé se dissout dans une solution concentrée de potasse caustique; l'addition d'un acide minéral le précipite inaltéré.

L'ammoniaque le dissout à la longue en formant une amide qui contient du brome.

La formule de l'éther salicylique bibromé : $C_{18} H_{16} Br_4 O_6$. (Cahours.)

Digitized by Google

ÉTHYLE.

PAGE 344.

Nitrate d'oxide d'éthyle.

Formule : $C_4 H_{10} O + N_2 O_5$. (MILLON.)

On se rappelle que MILLON a découvert ce fait remarquable, que l'acide nitrique affaibli n'attaque pas les métaux dans les conditions ordinaires, lorsqu'il est chimiquement pur, et surtout exempt de deutoxide d'azote.

Le même chimiste a appliqué ce fait, d'une manière fort heureuse, à la production du nitrate d'oxide d'éthyle. Cet éther ne s'obtient pas directement; si l'on fait agir l'acide ordinaire sur l'alcool, la réaction est fort tumultueuse, et parmi les nombreux produits on n'obtient point le nitrate, mais le nitrite d'oxide d'éthyle.

Après avoir découvert l'influence que l'acide nitreux ou le deutoxide d'azote exerce sur le mode d'oxidation des métaux, MILLON a été conduit à soupçonner que la production de l'acide nitreux pouvait également modifier l'oxidation des matières organiques par l'acide nitrique. Il a donc cherché à prévenir la production de l'acide nitreux dans la réaction de l'acide nitrique sur l'alcool, en ajoutant au mélange un peu de nitrate d'urée. On sait, en effet, que l'urée se décompose, au contact du gaz nitreux, en volumes égaux d'azote et d'acide carbonique. De cette manière, la distillation devient calme et régulière, et il ne passe dans le récipient que de l'eau, de l'alcool et l'éther nitrique.

MILLON recommande d'employer 1 volume d'acide nitrique de 1,401 bien exempt d'acide hydrochlorique, et 2 volumes d'alcool à 35°; il convient en outre de ne pas agir sur une trop grande masse, en n'employant que 150 ou 120 grammes

Digitized by Google

de mélange; 1 ou 2 gr. d'urée suffisent alors pour régler l'opération.

L'eau ajoutée au liquide distillé en sépare un liquide plus pesant, qui est l'éther nitrique; à la fin de l'opération, la production de ce corps est même si abondante, qu'il forme une couche plus dense dans le récipient même.

Purifié par les procédés ordinaires et soumis à l'analyse, cet éther à donné la composition :

$$C_4 H_{10} O + N_2 O_5.$$

La combinaison, à l'aide de l'oxide de cuivre, s'opère très facilement, sans secousse aucune.

Une solution aqueuse de potasse caustique concentrée est sans action sur l'éther nitrique; mais une solution alcoolique la décompose même à froid, et l'on obtient des cristaux abondants de nitrate de potasse sans le moindre mélange de nitrite.

Son odeur douce et suave ne rappelle nullement celle de l'éther nitreux; sa saveur très sucrée laisse un arrière-goût d'amertume légère. Sa densité est de 1,112 à 17°; il bout à 85°, s'enflamme et brûle avec une flamme blanche très prononcée, et se décompose à une température un peu supérieure à son point d'ébullition. Lorsque Millon essaya d'en prendre la densité à l'état de vapeur, tout l'appareil fut brisé avec violence au moment où le verre effilé fondait sous le dard du chalumeau.

L'acide nitrique, l'acide hydrochlorique et l'acide sulfurique détruisent ce nouveau corps. L'iode s'y dissout en lui communiquant une belle coloration violette. Le chlore l'attaque promptement, mais l'action est fort compliquée.

L'éther nitrique est entièrement insoluble dans l'eau; il se dissout au contraire en toute proportion dans l'alcool, d'où il est facilement précipité par une petite quantité d'eau. (Millon.)

Digitized by Google

PAGE 348.

Carbonate d'oxide d'éthyle.

Action du chlore sur le carbonate d'oxide d'éthyle, éther carbonique bichloruré.—Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans de l'éther carbonique placé dans une cornue de verre, et exposé à la lumière diffuse, le gaz est absorbé presque en entier dans les premiers instants, avec production de chaleur, et il se dégage bientôt du gaz chlorhydrique en abondance; mais on est obligé, pour terminer l'action, de chauffer le liquide au bain-marie, à une température de 70 à 80°.

Lorsque le chlore paraît ne plus exercer d'action, il faut remplacer l'appareil qui a servi à la production de ce gaz par un autre qui sert à faire passer dans le liquide, maintenu à la température de 70 à 75°, un courant de gaz carbonique sec, ainsi que l'a conseillé M. Dumas pour les produits de cette espèce.

Ce produit se présente sous la forme d'un liquide incolore, doué d'une odeur douce et particulière à tous ces produits, beaucoup plus lourd que l'eau, qui ne le dissout pas, soluble au contraire dans l'alcool. Comme presque tous les éthers chlorés, il se détruit lorsqu'on le distille : aussi est-il impossible de prendre la densité de sa vapeur pour contrôler sa composition. Il renferme : $C_5 H_6 Cl_4 O_3$. (Cahours.)

Ce produit, attaqué par le chlore à la lumière diffuse, l'est sous l'influence de la lumière solaire même faible : on voit alors se dégager d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, et au bout de trois ou quatre jours, si l'on opère sur environ 10 grammes de matière, tout le produit se trouve converti en une masse cristalline, qu'il ne faudrait pas chercher à purifier en la faisant cristalliser dans l'alcool ou dans l'éther, car elle se détruit en partie en prenant une apparence visqueuse. Il faut la comprimer entre des doubles de papier joseph, la laver rapidement avec de petites quantités d'éther, la comprimer de nouveau, et l'exposer enfin

Digitized by Google

pendant quelques jours dans le vide sec. Ainsi préparée, cette matière, que CAHOURS appelle *éther carbonique perchloré*, est d'un blanc de neige, cristallisée en petites aiguilles, et possède une odeur assez faible qui rappelle celle des produits chlorés. Elle fond à une douce chaleur, et se prend par le refroidissement en une masse cristalline; à une température plus élevée, elle se décompose. Elle renferme : $C_5\ Cl_{10}\ O_3$.

Traité par la potasse, ce composé donne du chlorure de potassium; il se forme en même temps un sel de potasse dont l'acide renferme du chlore.

Succinate d'oxide d'éthyle.

Action du chlore sur le succinate d'oxide d'éthyle, éther succinique perchloré. — Lorsqu'on fait passer un courant de chlore lavé dans une cornue contenant de l'éther succinique pur, on observe que ce dernier échange 2 éq. d'hydrogène contre 2 éq. de chlore, ainsi que MALAGUTI l'a démontré pour les éthers composés.

Vient-on à placer ce produit dans un grand flacon rempli de chlore et exposé à l'action directe des rayons solaires, on observe alors l'apparition de fumées blanches, épaisses, d'acide chlorhydrique; au bout de quelques jours, le composé, primitivement liquide, se prend en une masse blanche cristalline. Cette dernière, bien exprimée dans des doubles de papier buvard et placée dans un flacon de chlore au soleil, n'éprouve plus d'altération de la part de ce gaz.

Pour obtenir l'éther succinique perchloré à l'état de pureté, il faut prendre le produit précédent, le comprimer fortement entre des doubles de papier à filtre, le laver avec de petites quantités d'éther, le comprimer de nouveau, et le faire cristalliser enfin dans l'éther anhydre.

Ainsi préparé, ce produit est d'un blanc de neige, cristallisé en petites aiguilles qui se feutrent facilement; son odeur ressemble à celle des produits chlorés de cette espèce. Il se dissout dans l'alcool et l'éther, surtout à l'aide de la

Digitized by Google

chaleur; mais ces liquides l'altèrent. Il fond à une température de 115 à 120°: soumis à une température plus élevée, une portion distille, tandis qu'une autre s'altère.

L'éther succinique renferme, suivant les analyses de CAHOURS : $C_8 H Cl_{13} O_4$.

PAGE 398.

Acétate d'oxide d'éthyle.

Action du chlore sur l'acétate d'oxide d'éthyle. — Il résulte des expériences de LEBLANC que l'éther acétique $C_4 H_6 O_3$, $C_4 H_{10} O$, exposé au soleil dans des flacons remplis de chlore sec, peut détoner et laisser un dépôt de charbon, lorsque l'insolation est forte. Pour que cet effet se produise, il faut que les proportions de chlore et d'éther soient employées à peu près de huit équivalents de chlore pour un d'éther. Si la proportion de chlore est plus forte, et qu'on commence l'action à l'ombre, on peut ensuite exposer les flacons à l'action directe d'une lumière solaire très intense, sans qu'il y ait explosion; mais l'action finale du chlore, dans ces circonstances, donne des produits assez complexes. Parmi ceux-ci figure l'acide chloracétique et le sesquichlorure de carbone; en outre, des huiles chlorées, pesantes et insolubles dans l'eau.

Éther acétique perchloruré. — On peut arriver, par l'action prolongée du chlore sur l'éther acétique bichloruré de MALAGUTI,

$$C_4 H_6 O_3, C_4 H_6 Cl_4 O,$$

à expulser la totalité de l'hydrogène à l'état d'acide chlorhydrique, et à lui substituer une quantité équivalente de chlore. Mais cette action est très lente et très pénible, et pour être complète elle exige les plus fortes insolations de l'été, et, en outre, le concours d'une température de 110° au moins.

A cet effet, on place la liqueur dans une cornue dont la

Digitized by

panse plonge en partie dans une dissolution très concentrée de chlorure de calcium, qu'on peut porter à l'ébullition; le reste de la surface de la cornue reçoit l'action directe des rayons solaires. En supposant qu'on opère sur une centaine de grammes, il faudra faire passer le courant de chlore, dans ces circonstances, pendant cent heures au moins, pour arriver à un produit ne contenant plus qu'un équivalent d'hydrogène. L'action est encore plus lente quand il s'agit d'expulser ce dernier équivalent. A moins d'opérer à la lumière directe *pendant les chaleurs de l'été,* on ne parvient pas à atteindre ce dernier terme de chloruration; mais avant d'arriver à l'expulsion de la totalité de l'hydrogène de la masse en expérience, on voit apparaître des cristaux blancs qui se déposent en abondance sur le dôme de la cornue, et sont entraînés jusque dans le récipient qui communique avec la cornue. Ces cristaux ne sont autre chose que le sesquichlorure de carbone de Faraday, provenant de la destruction d'une partie de l'éther perchloruré. Il faut néanmoins continuer encore l'action jusqu'à ce que l'analyse de la liqueur n'indique plus d'hydrogène. On arrête alors la réaction, sans quoi l'on obtiendrait un produit par trop chargé de chlorure de carbone. Pour purifier le liquide chloruré obtenu, on commence par y faire passer un courant d'acide carbonique sec pour expulser la presque totalité du chlore et de l'acide chlorhydrique; on précipite ensuite par l'eau et on lave très rapidement pour enlever une certaine quantité d'acide chloracétique dissous dans l'huile. On sépare le liquide huileux de l'eau avec une pipette, et on expose l'huile, encore trouble, à une température de 100° au bain d'huile pendant quelques instants. Elle s'éclaircit alors; on décante de nouveau avec la pipette, et on expose le liquide dans le vide sec en ayant le soin d'entourer la capsule qui le contient, de quelques fragments de potasse caustique.

On obtient ainsi une matière dépouillée de chlore, d'acide chlorhydrique, d'eau et d'acide chloracétique, mais contenant encore plus ou moins de perchlorure de carbone en dissolution; ce dernier produit, entrant en ébullition à une

Digitized by Google

température inférieure à celle de l'éther acétique perchloruré, on peut l'expulser à peu près complétement en soumettant la liqueur à la distillation dans une cornue, et arrêtant l'opération lorsque le thermomètre a atteint 200° environ.

La liqueur huileuse, s'altérant rapidement au contact de l'air humide, surtout à chaud, on peut la soumettre à une nouvelle purification par l'eau et le vide sec, comme précédemment. On arrive ainsi à obtenir l'éther acétique perchloruré à un état de pureté satisfaisant. On voit, par l'énoncé des manipulations qui précèdent, que la préparation de l'éther acétique perchloruré par ce procédé est longue, pénible, et que sa purification entraîne nécessairement de grandes pertes de matière.

L'éther acétique perchloruré est un liquide oléagineux incolore, qui possède une densité de 1.79 à 25°. Il ne se solidifie pas à une température inférieure à zéro ; son odeur est forte et pénétrante, et rappelle celle du chloral ; sa saveur est brûlante. A l'instant où il sort du vide, il est sans action sur le papier de tournesol, et ne trouble pas immédiatement le nitrate d'argent; mais, au bout de quelques instants, l'acidité se développe, le papier rougit, et le nitrate d'argent se trouble par suite d'une décomposition de la substance. L'éther acétique perchloruré bout vers 245°; il est difficile d'empêcher que la substance n'éprouve un commencement de décomposition. La matière qui passe à la distillation a la même composition que le produit non distillé, lorsqu'on a eu soin de le dépouiller préalablement de chlorure de carbone, en le maintenant à une température de 150 à 180°.

L'acide sulfurique concentré ne dissout pas cette substance, et ne lui communique aucune coloration.

Si l'on abandonne pendant quelques semaines de l'éther acétique perchloruré dans une capsule, sous une cloche, et au-dessus de quelques fragments de potasse non rougie, et de manière que le renouvellement de l'air humide se fasse lentement, on voit se développer au sein du liquide de beaux

cristaux rhomboédriques ; la liqueur finit par se prendre en masse. Ces cristaux peuvent être séparés de l'huile interposée, en les comprimant entre des doubles de papier joseph, préalablement privés d'humidité dans le vide ; puis on porte rapidement les cristaux dans le vide, au-dessus de l'acide sulfurique et de quelques fragments de potasse. Le peu d'huile que peuvent encore retenir les cristaux est absorbé par le papier sec, et l'on obtient ainsi de l'acide chloracétique bien cristallisé et doué de tous les caractères que lui a assignés Dumas.

La densité de sa vapeur, trouvée par l'expérience, est = 9.9 ; le calcul donne 12.5 en attribuant à l'éther acétique perchloruré le même mode de condensation qu'à l'éther acétique ordinaire. (Leblanc.)

En exposant au soleil, dans des flacons remplis de chlore, l'éther acétique chloruré de Malaguti, Leblanc a obtenu aussi des cristaux un peu mous, flexibles, insolubles dans l'eau, peu solubles dans l'alcool froid ordinaire, très solubles dans l'éther, et ne paraissant pas volatils sans altération ; ils fondaient au-dessous de 100° et renfermaient $C_8\ H_2\ Cl_{14}\ O_4$.

L'analyse des produits successifs, obtenus par l'action du chlore sur l'éther bichloruré de Malaguti, a conduit Leblanc aux formules suivantes :

(1) $C_8\ H_{10}\ Cl_6\ O_4$.
(2) $C_8\ H_8\ Cl_8\ O_4$.
(3) $C_8\ H_6\ Cl_{10}\ O_4$.
(4) $C_8\ H_4\ Cl_{12}\ O_4$.
(5) $C_8\ H_2\ Cl_{14}\ O_4$.
(6) $C_8\ Cl_{16}\ O_4$.

L'hydrogène est donc successivement éliminé et remplacé par une quantité proportionnelle de chlore, et en continuant l'action on parvient à un produit final privé d'hydrogène, qui est l'éther acétique perchloruré. (Leblanc.)

Dans tous ces produits, la densité augmente à mesure que

Digitized by Google

le chlore se fixe; mais cette augmentation ne présente pas assez de régularité pour qu'il en ressorte une loi simple pour les volumes spécifiques. La densité de l'éther acétique perchloruré est très forte, son point d'ébullition très élevé; ce produit et le précédent : $C_8 H_2 Cl_{14} O_4$, sont les seuls que l'on puisse reproduire avec certitude dans des circonstances connues, et qui offrent par conséquent le caractère de composés bien définis. (LEBLANC.)

PAGE 349.

OXALATE D'OXIDE D'ÉTHYLE.

Action du chlore sur l'oxalate d'oxide d'éthyle.

Ether chloroxalique. — Il résulte des expériences de MALAGUTI que si l'on soumet l'éther oxalique à l'action du chlore sec, sous l'influence directe des rayons solaires, ce corps perd tout son hydrogène et gagne un nombre égal d'équivalents de chlore, en devenant ainsi :

$$C_2 O_3, C_4 Cl_{10} O.$$

Pour préparer ce produit, on place de l'éther oxalique dans une cornue tubulée, qui correspond par son col avec un récipient, et par sa tubulure avec un tube qui amène un courant de chlore sec dans la masse de liquide, ensuite on plonge la cornue dans un bain d'eau bouillante, et on expose tout le système à la lumière solaire. Il se produit ainsi des cristaux que l'on exprime avec soin entre des doubles de papier joseph, et qu'on lave avec de l'acétate de méthylène.

L'éther chloroxalique cristallise en lames quadrangulaires, insipides, parfaitement neutres, inodores et transparentes. Il fond à + 144° avec commencement de décomposition; il est insoluble dans l'eau; il s'acidifie à l'air humide au bout d'un certain temps, et finit par se liquéfier. L'alcool, l'esprit de bois, l'huile de pommes de terre, l'essence de

Digitized by Google

térébenthine, l'acétone, le décomposent immédiatement. De tous les dissolvants, l'acétate de méthylène est celui qui le décompose avec le plus de lenteur. L'ammoniaque, et les alcalis en général, exercent sur lui une action caractéristique; sa composition se représentant par:

$$C_6\,Ct_{10} = C_2\,O_3\,C_4\,Cl_{10}\,O.$$

Chloroxaméthane. — L'ammoniaque sèche exerce une action fort énergique sur l'éther chloroxalique; il se forme des lames miroitantes, que l'on obtient parfaitement pures en les faisant cristalliser dans l'eau bouillante, et en même temps il se produit une grande quantité de sel ammoniac.

Le composé particulier qui prend naissance dans cette réaction a pour formule:

$$C_8\,H_4\,Cl_{10}\,N_2\,O_6 = C_6\,Cl_{10}\,O_4\,N_2\,H_4,$$

qui représente de l'éther chloroxalique combiné avec de l'oxamide. Or, par l'action de l'ammoniaque sèche sur l'éther oxalique, on obtient l'oxaméthane,

$$C_6\,H_{10}\,O_4\,C_2\,O_2\,N_2\,H_4,$$

qui n'est autre chose que de l'éther oxalique uni à de l'oxamide.

Le corps qui se forme par l'action de l'ammoniaque sèche sur l'éther chloroxalique est donc de l'oxaméthane, dans lequel l'hydrogène du premier terme est remplacé par du chlore. Malaguti l'appelle par cette raison *chloroxaméthane.*

Acide chloroxalovinique. — Lorsqu'on laisse en contact pendant quelque temps l'oxaméthane avec l'ammoniaque liquide, on obtient, d'après Dumas, de l'oxamide. Il n'en est pas ainsi pour le chloroxaméthane : ce corps, sous l'influence prolongée de l'ammoniaque liquide, s'assimile les éléments de 2 atomes d'eau, pour se transformer en un sel

ammoniacal, qui n'est autre chose que le *chloroxalovinate d'ammoniaque :*

$$C_7\,Cl_{10}\,O_4\,C_2\,O_2\,N_2\,H_4 + H_4\,O_2 =$$
$$C_3\,Cl_{10}\,O\,,\,C_2\,O_3 + C_2\,O_3\,,\,N_2\,H_6\,H_2\,O.$$

Ce sel est déliquescent, ne donne de précipité ni avec le nitrate d'argent ni avec les sels de chaux. Lorsqu'on le broie avec de l'hydrate de chaux, il dégage une grande quantité d'ammoniaque. Voici comment on opère pour préparer l'acide chloroxalovinique. On verse dans une dissolution de chloroxalovinate d'ammoniaque une quantité connue de carbonate de soude; on concentre la liqueur dans un bain de sable jusqu'aux trois quarts du volume, et l'on achève la dessiccation dans le vide. Le résidu est dissous dans une petite quantité d'eau contenant l'acide sulfurique nécessaire pour neutraliser la soude. On dessèche de nouveau la masse d'abord par un bain de sable, ensuite dans le vide. On traite le résidu par de l'alcool anhydre, qui dissout l'acide chloroxalovinique libre, sans aucune trace de sulfate de soude. Après avoir vérifié si dans la liqueur il n'y a pas d'acide sulfurique (dans lequel cas on le précipiterait par un peu d'eau de baryte), on concentre par la chaleur jusqu'à réduction de la moitié du volume, et puis on le transporte dans le vide.

On obtient ainsi de petites aiguilles confuses, solubles en toutes proportions dans l'alcool, l'éther et l'eau, fusibles à une basse température. Il fait effervescence avec les carbonates, et produit des sels solubles. Il est déliquescent, et produit une sensation douloureuse lorsqu'on l'applique sur la peau; sa composition s'exprime par :

$$C_8\,Cl_{10}\,H_2\,O_8 = (C_4\,Cl_{10}\,O,\,C_2\,O_3 + C_2\,O_3\,,\,H_2\,O.)$$

L'action de l'ammoniaque liquide sur l'éther chloroxalique est extrêmement vive ; outre plusieurs produits complexes, on obtient de l'oxamide. On sait que l'éther oxalique donne,

dans les mêmes circonstances, de l'oxamide et de l'alcool.

L'action de l'alcool sur l'éther chloroxalique est fort complexe; les produits sont assez nombreux et s'élèvent peut-être à huit, qui changent suivant la densité de l'alcool et la température à laquelle on opère. MALAGUTI ne s'est arrêté qu'au résultat le plus saillant de cette action.

Lorsqu'on met l'éther chloroxalique en contact avec de l'alcool, il se manifeste une légère effervescence d'oxide de carbone, mélangé de traces d'acide carbonique et d'éther chlorhydrique. La masse s'échauffe, prend un aspect jaunâtre, et lorsqu'on l'étend d'eau, elle laisse déposer une huile légèrement colorée.

Cette huile est parfaitement neutre; elle est insoluble dans l'eau, soluble au contraire en toutes proportions dans l'alcool et l'éther. Sa composition se représente par :

$$C_8\,Cl_{10}\,O_7 = C_8\,Cl_{10}\,O,\ C_2\,O_3\,C_3\,O_3,$$

c'est-à-dire de l'*acide chloroxalovinique anhydre*.

Il se dissout à froid dans la potasse caustique en donnant du chloroxalovinate de potasse; à chaud, cet agent le décompose, et l'on trouve alors dans la liqueur de l'acide oxalique et de l'acide chloroxaméthane.

1 atome de potasse caustique, en agissant sur 1 atome d'éther chloroxalique, met en liberté 1 at. d'acide oxalique et 6 atomes de chlore; il se produit en outre un sel particulier dont l'acide paraît avoir pour composition :

$$C_4\,Cl_{15}\,O_4.$$

Cette réaction n'est au reste pas encore suffisamment étudiée. (MALAGUTI.)

Digitized by Google

ACÉTYLE.

Action de l'acide sulfurique sur l'acide acétique.

L'acide sulfurique ordinaire attaque l'acide acétique, en dégageant de l'acide carbonique et de l'acide sulfureux. Les proportions de ces gaz varient dans chaque expérience; cependant en prenant 20 ou 30 d'acide sulfurique pour une d'acide acétique, on obtient pendant assez longtemps des volumes égaux d'acide carbonique et d'acide sulfureux.

Quand on traite l'acide acétique par de l'acide sulfurique de Nordhausen, les deux acides s'échauffent en se mélangeant et peuvent rester en contact sans subir d'altération apparente. Vient-on à chauffer, il se produit de l'acide carbonique presque pur. En arrêtant à temps l'opération et saturant par du carbonate de baryte, on obtient des sels organiques particuliers contenant du soufre. Les sels de baryte sont très difficiles à séparer; il s'en produit plusieurs, surtout quand le mélange des acides brunit fortement et qu'on laisse la réaction se prolonger.

En prenant quelques précautions, on peut obtenir la combinaison des deux acides sans dégagement de gaz. En saturant alors la liqueur par du carbonate de baryte, on obtient du sulfate insoluble, de l'acétate et du sulfacétate.

Ce mode de préparation ne fournit que peu de produit, et même souvent impur.

La méthode la plus sûre consiste à faire réagir à chaud l'acide acétique et l'acide sulfurique anhydre, à saturer par le carbonate de baryte, décomposer le sel de baryte par l'acide sulfurique et saturer par l'oxide d'argent, dont le sulfacétate cristallise parfaitement. (Melsens.)

Acide sulfacétique. $C_4 H_4 S_2 O_8, 2 H_2 O + 3 Aq$. — On ob-

Digitized by Google

tient l'acide sulfacétique en décomposant une dissolution du sel d'argent ou de plomb par l'hydrogène sulfuré, et faisant évaporer la dissolution filtrée dans le vide sec. Quand la dissolution a acquis une consistance sirupeuse, elle cristallise. Souvent elle se prend en une masse d'aiguilles ou de fibres soyeuses. Si la cristallisation s'opère lentement dans une masse un peu considérable et à une température basse, on obtient en décantant les eaux-mères des cristaux blancs, transparents, qui paraissent être des prismes droits. Ces cristaux sont tellement déliquescents qu'on a à peine le temps de les tirer du flacon et les jeter dans le tube à combustion quand on veut en faire l'analyse.

Cet acide cristallisé et transparent fond à 62° environ. Par le refroidissement il se prend en une masse soyeuse cristallisée. En élevant la température jusqu'à 100° et la maintenant pendant longtemps, la cristallisation ne s'effectue plus par le refroidissement ou ne s'opère que partiellement. Chauffé vers 160°, il dégage l'odeur caractéristique du caramel ou de l'acide nitrique qu'on brûle ; il se colore en brun ; vers 200° sa décomposition est complète, il distille un produit acide ; enfin si on le brûle complétement sur une lame de platine, il laisse un léger résidu de charbon facile à incinérer.

Sa dissolution étendue, chauffée à 160° dans des tubes bouchés à la lampe, ne semble pas s'altérer, même après avoir été maintenue ainsi pendant plusieurs heures. Elle ne produit pas de précipité avec les sels de baryte ; il n'y a pas formation de gaz : cependant, quand on les ouvre, on sent une légère odeur de caramel. Si on essaie de l'évaporer au bain-marie, elle se colore fortement en brun, et se décompose partiellement.

L'acide sulfacétique a une saveur qui se rapproche de celle des acides tartrique et citrique ; il rougit le tournesol et décompose les carbonates à froid. Dissous, il ne précipite pas le nitrate d'argent, le bichlorure de mercure, les sels de fer, l'acétate neutre de plomb, les sels de fer, ou les sels de chaux. Quand il est très concentré, il ne précipite pas non

plus instantanément le chlorure de baryum ; mais au bout de quelque temps la liqueur contient de petites aiguilles groupées en étoiles, qui disparaissent quand on étend le liquide par de l'eau. (MELSENS.)

Sulfacétates. — Les sulfacétates de soude, de potasse, d'ammoniaque, de baryte, de chaux, d'oxide d'argent et de plomb sont solubles dans l'eau ; leur dissolution aqueuse est précipitée par l'alcool.

Quand on chauffe les sels cristallisés, ils perdent d'abord leur eau de cristallisation sans fondre, ensuite ils sont complétement détruits et laissent un résidu charbonneux ; pour les bases énergiques, ces résidus sont essentiellement composés de sulfate après l'incinération complète.

Traités à chaud par l'acide sulfurique, ils sont détruits avec dégagement d'acide sulfureux et d'acide carbonique ; l'acide de Nordhausen les détruit également en produisant de l'acide carbonique presque pur au commencement. (MELSENS.)

Sulfacétate de potasse. $C_4\ H_4\ S_2\ O_8, 2\ KO + 2\ Aq.$ — Il se dépose par le refroidissement d'une dissolution bouillante en petits cristaux. (MELSENS.)

Sulfacétate de baryte. $C_4\ H_4\ S_2\ O_8, 2\ BaO, 3\ Aq.$ — Le sulfacétate de baryte se présente sous plusieurs aspects. Ordinairement quand il est pur, il se présente sous la forme d'une masse de très petits cristaux opaques, formant une croûte cristalline qui adhère aux parois des vases dans lesquels il se produit ; il se dépose parfois sous la forme d'une poudre amorphe ou lamelleuse, auquel cas il possède un aspect légèrement nacré quand on le dessèche entre des doubles de papier joseph.

Ce sel de baryte supporte sans s'altérer une température de 250° à 260°, et perd seulement son eau de cristallisation ; chauffé davantage, il se boursoufle, et se détruit en laissant dégager ordinairement des gaz, et fournissant en dernier lieu un résidu essentiellement composé de sulfate de baryte.

Quand le sulfacétate de baryte s'est déposé, il ne se re-

dissout dans l'eau qu'avec beaucoup de difficulté; il faut le laisser en contact avec elle pendant longtemps; le sel desséché à 250° se redissout encore plus difficilement. Dans les deux cas, la dissolution s'opère complétement et sans effervescence dans l'eau acidulée par l'acide chlorhydrique.

Suivant les circonstances dans lesquelles se trouve le sulfacétate de baryte quand il se dépose, on obtient trois espèces de sels qui ne diffèrent entre eux que par l'eau qu'ils renferment. On a un sel avec 3 éq. d'eau, un sel avec 2 éq. d'eau, et enfin le sel desséché à 250° et redissous dans l'eau donne un troisième sel qui ne renferme plus qu'un seul équivalent d'eau. (Melsens.)

Sulfacétate de plomb. $C_4 H_4 S_2 O_8$, 2 P*b* O, 2 A*q*. — Ce sel se présente sous deux aspects différents, mais ayant la même composition dans les deux cas. Il se dépose parfois sous la forme de petites aiguilles prismatiques transparentes, très courtes et partant d'un centre commun. Elles se conservent parfaitement à l'air libre, perdent toute leur eau de cristallisation à 120° ou 130°, et se décomposent vers 200° à 210°.

Ordinairement cependant, le sel de plomb se présente en mamelons opaques, parmi lesquels on rencontre de petites aiguilles transparentes goupées en étoiles. (Melsens.)

Sulfacétate d'argent. $C_4 H_4 S_2 O_8$, 2 A*q* O, 2 A*q*. — Pour obtenir le sulfacétate d'argent pur, on décompose du sulfacétate de baryte en suspension dans l'eau par un léger excès d'acide sulfurique étendu; on débarrasse ensuite la liqueur de l'excès d'acide sulfurique ajouté, en la laissant en contact à une douce chaleur avec du carbonate de plomb; après l'avoir séparée du sulfate de plomb par le filtre, on la traite par l'hydrogène sulfuré; le peu d'oxide de plomb dissous est enlevé à l'état de sulfure qu'on enlève, puis on sature avec l'oxide d'argent. Il ne faut pas ajouter un grand excès d'oxide d'argent pour saturer l'acide sulfacétique, car alors les cristaux de sulfacétate d'argent sont souillés par une poudre noire.

Le sulfacétate se précipite par le refroidissement d'une

solution bouillante en petits prismes transparents, allongés et plats terminés en biseau ; ils sont quelquefois mélangés de petites lamelles nacrées. On peut obtenir des cristaux volumineux de la même forme par une cristallisation très lente.

Le sulfacétate d'argent noircit à la lumière diffuse, mais très lentement ; les cristaux perdent leur transparence en conservant leur forme, quand on les place dans le vide sec ; le même effet se produit dans un courant d'air à 100° ; ils perdent ainsi 2 éq. d'eau ou 5 p. c. de leur poids.

Quand on chauffe le sulfacétate d'argent sec, il éprouve un commencement de fusion en s'altérant profondément ; il se boursoufle, et dégage en même temps une odeur non équivoque d'acide acétique ; mais elle se trouve bientôt masquée par une forte odeur d'acide sulfureux ; il laisse enfin un résidu d'argent métallique. (Melsens.)

Sulfacétovinate d'argent. — Quand on décompose du sulfacétate d'argent en suspension dans l'alcool absolu par un courant de gaz acide chlorhydrique sec, il se produit un nouvel acide analogue à l'acide tartrovinique.

Si après avoir séparé le chlorure d'argent par le filtre, on porte le liquide limpide dans le vide à côté de deux vases, dont l'un contient de l'acide sulfurique et l'autre de la potasse caustique, on obtient un liquide sirupeux qui ne précipite ni le nitrate d'argent ni le chlorure de baryum, et qui se dissout parfaitement dans l'eau. Il rougit le tournesol et décompose les carbonates à froid. On n'a pas pu l'obtenir à l'état de parfaite pureté.

Si on sature par de l'oxide d'argent le produit acide et sirupeux provenant de l'action de l'acide chlorhydrique et de l'alcool sur le sulfacétate d'argent, on obtient un sel défini qui diffère totalement du sulfacétate d'argent par ses propriétés et sa composition.

La saturation étant opérée à une douce chaleur, on porte la dissolution dans le vide ; les premiers cristaux qui se déposent ont la forme et les propriétés du sulfacétate d'argent pur, on les enlève, quand la dissolution est très con-

Digitized by Google

centrée, elle se prend en une masse compacte formée de mamelons. Ceux-ci, pressés entre des doubles de papier joseph, se présentent, quand on les étend sur le papier, sous la forme de lamelles cristallines, nacrées, grasses au toucher; elles deviennent humides et se liquéfient lentement à l'air libre.

Soumises à l'action de la chaleur de l'eau bouillante, elles se fondent et se prennent en une masse nacrée par le refroidissement. Elles subissent cependant un commencement d'altération quand on les soumet longtemps à cette température et se solidifient en partie.

Le sulfacétovinate d'argent se dissout dans l'alcool absolu, mieux à chaud qu'à froid; il s'en dépose sous la forme de lamelles nacrées d'un blanc éclatant.

Il noircit à la longue sous l'influence de la lumière diffuse. Chauffé à la lampe à alcool, il fond d'abord en un liquide parfaitement incolore; ensuite il entre en ébullition, se boursoufle considérablement, laisse échapper des gaz qui s'enflamment, brûlent avec une flamme fuligineuse; il reste enfin un résidu d'argent métallique. (Melsens.)

PAGE 470.

COMPOSÉS ARSÉNIÉS DÉRIVÉS DE L'ACÉTYLE.

Depuis la rédaction du premier volume de ce Traité, M. Bunsen a continué ses intéressantes recherches sur l'alcarsine et toute la série cacodylique. Voici les faits nouveaux que ce chimiste a fait connaître.

Cacodyle.

Plusieurs corps de la série cacodylique ont la propriété remarquable d'être décomposés par les métaux. Lorsqu'on chauffe du sulfure de cacodyle dans un grand vase au contact du mercure, à une température de 200 à 300° c., le mercure se couvre d'une couche de sulfure, sans qu'il y ait un dégagement sensible de gaz. Le liquide se condense

dans le vase, fond à l'air, et y prend feu spontanément, lorsque la chaleur a été maintenue assez longtemps et qu'elle a été assez élevée. Cette réaction n'est cependant pas avantageuse pour obtenir le cacodyle, puisque le mercure n'attaque le sulfure qu'à une température où le cacodyle lui-même commence déjà à se décomposer.

Le bromure de cacodyle se comporte de la même manière; il se produit dans les mêmes circonstances un mélange de bromure de mercure et un liquide fumant à l'air.

$$Cd\ Br_2 + Hg \text{ donne } Cd + Hg\ Br_2.$$

Lorsqu'on fait bouillir le mélange avec de l'eau, le bromure de mercure se réduit, tandis que le bromure de cacodyle se régénère et se répand avec les vapeurs aqueuses.

$$\left.\begin{array}{l} Cd\ Hd \\ Hg\ Br_2 \\ H_2\ O \end{array}\right\} \text{ donne } \left\{\begin{array}{l} Cd\ Br_2. \\ Hg. \\ H_2\ O. \end{array}\right.$$

Cette dernière réduction s'opère aussi à une température trop élevée pour convenir à l'extraction du cacodyle. Mais l'isolation de ce radical est fort aisée, si l'on emploie un métal capable de décomposer l'eau et de fournir un chlorure, notamment le zinc, le fer et l'étain. L'étain, ou un de ces métaux, étant ajouté au chlorure anhydre de cacodyle, la dissolution s'effectue à 90° ou à 100°, sans aucun dégagement de gaz. La dissolution, d'abord parfaitement claire, devient plus foncée à mesure qu'on y porte plus de métal. L'eau en sépare du chlorure d'étain pur, et laisse le cacodyle mélangé avec une trace de chlorure de cacodyle.

$$\left.\begin{array}{l} Cd\ Cl_2 \\ Sn \end{array}\right\} \text{ donne } \left\{\begin{array}{l} Cd. \\ Sd\ Cl_2. \end{array}\right.$$

Comme le zinc effectue aussi la réduction du chlorure avec la plus grande facilité, et que le chlorure de zinc une fois formé n'éprouve plus de décomposition, Bunsen s'est

Digitized by

toujours servi de ce métal pour l'extraction du cacodyle.

Cependant, bien que cette réduction paraisse bien aisée, il est fort difficile de prévenir la décomposition du produit lorsqu'on la rectifie et qu'on veut le faire cristalliser, car il est aussi inflammable que la vapeur de phosphore.

Ce radical a les propriétés suivantes :

Il est clair et fluide, réfracte fortement la lumière, et ressemble beaucoup à l'oxide de cacodyle ; il a la même odeur, mais il est plus inflammable. Une baguette de verre humectée de ce corps prend immédiatement feu au contact de l'air ; il bout vers 170° c.

Il cristallise en gros prismes carrés ; lorsqu'il est pur, il prend ainsi l'aspect de la glace.

Il brûle dans le gaz oxigène avec une flamme bien pâle, et produit de l'eau, de l'acide carbonique et de l'acide arsénique, qui se répand sous la forme d'une fumée blanche. Si l'air n'y a pas d'accès suffisant, alors il se forme de l'érytrarsine, et il reste une masse arsenicale noire et fétide. Dans le chlore, il brûle avec une flamme claire, en déposant du charbon. Chauffé avec de l'acide hydrochlorique et de l'étain métallique, il donne de l'érytrarsine, et, à ce qu'il paraît, encore d'autres produits. L'érytrarsine se produit aussi par l'action de l'acide phosphoreux, du bichlorure d'étain et d'autres réactifs puissants et réducteurs. L'acide sulfurique fumant dissout le cacodyle sans se combiner avec lui ; à froid, il se dégage du mélange une certaine quantité de gaz sulfureux, et lorsqu'on le distille il fournit une substance douée d'une agréable odeur éthérée, et qui paraît être du sulfate d'éthérole.

L'action directe de l'oxigène, ainsi que des agents oxigénants, détermine une élévation de température, en même temps qu'il se produit l'oxide ou l'acide de ce radical. L'oxide, sous l'influence des hydracides, fournit des combinaisons correspondantes du soufre, du sélénium, du tellure, du chlore, de l'iode, du brome et du cyanogène. En traitant le chlorure ainsi produit par du deutochlorure de cuivre, de platine, de palladium, etc., on obtient des chlorures doubles.

Digitized by Google

Lorsqu'on dissout le radical dans de l'acide nitrique, et qu'on y ajoute du nitrate d'argent, il se produit un précipité abondant, composé de cristaux octaédriques réguliers et renfermant une combinaison de ce dernier sel avec de l'oxide de cacodyle; celui-ci paraît fonctionner dans cette combinaison comme de l'eau de constitution dans les sels.

Une solution de sublimé corrosif occasionne la formation immédiate d'un oxichlorure sous la forme de petits cristaux soyeux, composés de 1 atome d'oxide et de 2 atomes de bichlorure de mercure.

Les agents oxigénants ne sont pas les seuls qui agissent directement sur le cacodyle; d'autres combinaisons s'obtiennent également par la même voie. De petites quantités de soufre sont attaquées par ce radical; elles se dissolvent, et il se produit alors une dissolution bien limpide, possédant toutes les propriétés du sulfure de cacodyle. En effet, le produit donne avec les sels de plomb et d'argent les sulfures de ces métaux, et, avec les acides, de l'hydrogène sulfuré. Par l'addition d'une plus forte quantité de soufre, il se produit un degré de sulfuration supérieur, qui est solide et soluble dans l'éther; la solution éthérée dépose ce persulfure en petits cristaux.

Lorsqu'on ajoute au cacodyle de l'eau chlorée, ce liquide perd sa couleur jaune ainsi que sa propriété de blanchir; il se produit du chlorure de cacodyle, qui, décomposé par les acides, fournit de l'acide hydrochlorique.

Toutes ces réactions, auxquelles on pourrait en ajouter encore d'autres non moins concluantes, prouvent que ce radical se comporte entièrement comme un élément simple électro-positif, et que c'est un véritable métal organique.

Combinaisons du cacodyle avec l'oxigène et le soufre.

Voici la série des combinaisons oxigénées du cacodyle:

$$C_4 H_{12} As_2 = Cd.$$

Digitized by

Protoxide de cacodyle (alcarsine) = $Cd\,O$.
Oxide intermédiaire . . . . . = $Cd\,O_2$.
Acidecacodylique (alcargène) . . . = $Cd\,O_3$.

L'oxide intermédiaire n'a pas encore pu être préparé à un degré de pureté suffisant pour pouvoir être analysé. Il constitue le liquide visqueux qui se forme par l'oxidation de l'alcarsine aux dépens de l'air, et qui se décompose sous l'influence de la chaleur en protoxide de cacodyle et acide cacodylique.

Le cacodyle donne lieu aux mêmes degrés de combinaison avec le soufre, savoir :

Protosulfure de cacodyle = $Cd\,S$.
Sulfure intermédiaire. . . = $Cd\,S_2$.
Sulfide de cacodyle . . . . = $Cd\,S_3$.

Le degré intermédiaire est celui qui jouit de la plus grande stabilité.

Le sulfide donne lieu à des sulfo-sels stables. La meilleure manière d'obtenir le sulfure intermédiaire consiste à ajouter 1 atome de soufre à $Cd\,S$. Le sulfure de cacodyle dissout le soufre avec production de chaleur, et se prend en une masse cristalline. Quand on redissout ensuite cette masse dans de l'alcool anhydre bouillant, et qu'on mélange la dissolution avec de l'alcool étendu, jusqu'à ce qu'à + 40°, elle commence à se troubler, elle dépose alors peu à peu de beaux cristaux blancs, qui ont une composition constante. L'analyse de ces cristaux a fourni :

$$C_4\,H_{12}\,As_2\,S_2.$$

Le mercure le réduit, à la température ordinaire, à l'état de $Cd\,S$; mais à 200° il lui enlève même le second atome du soufre, et met le cacodyle en liberté.

Le sulfide de cacodyle se combine presque avec toutes les sulfobases pour former des sulfocacodylates. Ces combinaisons ont une grande stabilité, et supportent très bien une

Digitized by Google

température de 100° sans se décomposer. On obtient aisément ces combinaisons avec les sulfures métalliques, quand on verse une dissolution alcoolique d'un acétate ou d'un chlorure dans une dissolution alcoolique de $Cd\ S_2$. Si l'on ajoute un excès du sel métallique, alors l'excédant de l'oxide métallique enlève du soufre au sulfide de cacodyle, et le sulfure métallique qui se précipite est mélangé avec le sulfosel. Il faut donc avoir soin, quand on prépare ces combinaisons, de ne jamais décomposer toute la quantité de $Cd\ S_2$ contenue dans la dissolution.

Le sulfure de cacodyle et d'argent constitue une masse blanche, analogue à du papier mâché, et qui, en séchant, forme des couches adhérentes comme du papier, et inaltérables à l'air.

Le sel de cuivre est une poudre fine d'un jaune d'œuf, inaltérable à l'air, et insoluble dans tous les liquides qui ne la décomposent pas; soumis à la distillation sèche, il laisse un résidu de protoxide de cuivre, en dégageant du soufre et du bisulfure de cacodyle.

Le sel d'or forme une poudre jaune blanchâtre, fine et pesante, sans odeur ni saveur; il est inaltérable à l'air, et donne un résidu d'or à la distillation sèche.

Le sel de bismuth se précipite en longues aiguilles capillaires, qui se transforment presque immédiatement en écailles cristallines, jaunes, pesantes, d'un fort bel éclat; elles contiennent 29,44 p. c. de bismuth, 26,74 de soufre et 43,8 de cacodyle.

De tous les sels, le sulfure de cacodyle et de plomb est celui qui cristallise le mieux; il forme de très belles écailles blanches, douées d'un éclat nacré. Il contient 37,88 de plomb, 23,55 de soufre et 38,37 de cacodyle.

L'antimoine donne aussi lieu à un sel semblable, mais qui n'a pas été analysé.

Oxichlorures de cacodyle.

La combinaison qui résulte de l'action du gaz acide chlor-

hydrique sur l'acide cacodylique anhydre, présente quelques propriétés remarquables; le gaz est absorbé avec une production de chaleur considérable; il ne s'élimine pas d'eau, et l'acide, saturé de gaz chlorhydrique, se convertit en un liquide incolore, oléagineux, qui forme une masse cristalline par le refroidissement. Ce corps est composé de $Cd\ Cl + H_2\ O$; il attire l'humidité de l'air et répand des vapeurs dans l'air. On peut aussi le préparer en dissolvant de l'acide cacodylique dans de l'acide chlorhydrique, évaporant et faisant fondre le résidu. Quand on le chauffe à 180°, il se décompose, et si l'on opère dans une cornue munie d'une allonge tubulée, il reste dans la cornue un résidu blanc, qui est de l'acide arsénieux; le liquide qui distille est un mélange de chlorure de cacodyle avec $Cd\ Cl_2 + Cd\ Cl_6$, ou bien une combinaison de ce chlorure avec une proportion plus élevée, mais constante de chloride de cacodyle. Il se distingue par une odeur excessivement irritante, qui se manifeste plutôt par une douleur très pénible dans les yeux et dans le nez, et qui produit, au bout de quelques instants, une douleur très aiguë dans le cervelet.

Le gaz qui s'échappe ressemble au chlorure de méthyle, tant par ses propriétés chimiques que par sa composition; il se forme en même temps et par la même réaction que l'acide arsénieux.

Quand on mélange une dissolution alcoolique de deutochlorure de cuivre avec une dissolution alcoolique d'acide cacodylique, il se précipite une poudre jaune verdâtre, inaltérable à l'air, et qui se dissout dans l'acide chlorhydrique. L'analyse de ce précipité a conduit à la formule:

$$2\ (Cu\ O,\ Cd_2\ O_3) + 7\ Cu\ Cl_2.$$

On obtient de la même manière, au moyen du chlorure de mercure et de l'acide cacodylique, un sel cristallisé en écailles soyeuses, qui donne des aiguilles, quand on le soumet à une nouvelle cristallisation. Il est peu soluble dans l'alcool, bien soluble dans l'eau, et fond quand on le chauffe;

Digitized by Google

il renferme 1 équivalent d'acide cacodylique, 2 équivalents de mercure et 3 équivalents de chlore. On peut donc en représenter la composition par :

$$(Hg\,Cl_2 + Cd\,O_3) + (2\,Hg\,Cl_2 + Cd\,O_3).$$

Combinaisons du cacodyle renfermant du platine.

Chlorure de cacoplatyle. — Formule : $C_4\,H_{14}\,As_2\,Pt\,O_2,\,Cl_2$ — Lorsqu'on mélange une solution alcoolique de bichlorure du platine avec une solution semblable de chlorure de cacodyle, il se produit un précipité brun rougeâtre, lequel, lavé avec de l'alcool et réduit en poudre, devient jaunâtre ; il n'a aucune odeur. Cette poudre fond, par l'échauffement, en une masse jaune et gommeuse, dégage de l'acide hydrochlorique et des vapeurs ayant l'odeur du chlorure de cacodyle, et laisse un résidu d'arséniure de platine coloré en gris. Les réactifs indiquent, dans ce composé, la présence du chlorure de platine et du chlorure de cacodyle. Si sa composition est analogue à celle de ce dernier, il faudra la représenter par :

$$Pt\,Cl_2 + Cd\,Cl_2.$$

Cependant ce corps ne peut pas être analysé, car il se décompose si aisément, que sa composition n'est jamais constante.

Le précipité en question étant bouilli avec de l'eau, il se produit une solution jaune, en même temps que de l'alcarsine, et, par le refroidissement, le liquide dépose alors des aiguilles. Bunsen appelle cette nouvelle substance *chlorure de cacoplatyle.*

Pour obtenir ce composé plus aisément et en plus grande quantité, on fait bouillir une solution aqueuse de bichlorure de platine avec du chlorure de cacodyle. Le précipité, d'abord brun, prend, par l'ébullition, une couleur jaune de vin. Le chlorure de cacoplatyle commence déjà à se déposer

pendant l'ébullition, et l'on en obtient encore davantage par le refroidissement. Les eaux-mères ne retiennent qu'un peu d'alcarsine, ou peut-être un sel d'oxide de platine et d'acide cacodylique. Les cristaux ayant été rassemblés sur un filtre, on les purifie par de nouvelles cristallisations.

Ce composé possède les propriétés suivantes : une solution chaude se dépose en fines aiguilles, très belles, inodores et d'une saveur arsenicale et nauséabonde. Il est soluble, à chaud, dans l'eau et l'alcool; à froid, ces liquides en prennent bien moins. Quand on le chauffe, il devient jaune, puis brun, prend feu sans se fondre, et brûle comme une mèche en répandant des vapeurs arsenicales, et en laissant un résidu fusible d'arséniure de platine.

L'acide sulfurique prend à ce composé son eau, et le colore en jaune. L'acide hydrochlorique n'a pas d'action sur lui. Il se dissout en toutes proportions dans l'ammoniaque ; par l'évaporation de la solution, on obtient des cristaux confus, insolubles dans l'alcool.

L'iodure de potassium produit dans la solution du chlorure de cacoplatyle un précipité jaune qui se dissout dans l'ammoniaque avec une couleur brun rougeâtre. Avec le bromure de potassium, il se produit un composé cristallisé en aiguilles allongées et soyeuses. Le cyanure de potassium donne un précipité blanc jaunâtre; le nitrate d'argent donne un précipité de chlorure d'argent, sans détruire la neutralité de la solution.

Le chlorure de cacoplatyle renferme 1 atome d'eau, non de cristallisation, mais sous une autre forme, car on peut le chauffer à 164° c. sans qu'il se décompose; mais à cette température, il devient d'un jaune citron, en émettant 4 atomes d'eau. La substance reprend cette eau par l'ébullition.

Bromure de cacoplatyle.—Formule : $C_4 H_{14} As_2 Pt O_2, Br_2$. — Cette combinaison s'obtient en mélangeant à chaud une solution de chlorure de cacoplatyle avec du bromure de potassium; on redissout les cristaux et on les fait cristalliser de nouveau. Elle ressemble beaucoup au chlorure, et forme

Digitized by Google

de petites aiguilles jaunes par le refroidissement prompt de la solution ; lorsqu'elle se refroidit graduellement, les cristaux sont gros, bien définis et incolores. Ils sont assez solubles dans l'eau chaude, moins à froid ; ils ne s'y dissolvent que peu. Ils ont une légère réaction acide, sont sans odeur, et possèdent une saveur arsenicale fort désagréable, amère, astringente, et qui persiste longtemps dans le palais, comme celle de l'alcarsine. A 120° c., ils perdent leur eau en devenant jaunes ; à 240° c., ils commencent à se décomposer en devenant gris; lorsqu'on porte la chaleur jusqu'à 246° c., ils fondent en une masse noire et fétide; chauffés à l'air à une température plus élevée, ils prennent feu et brûlent comme une mèche, en laissant des écailles brillantes d'arséniure de platine.

Iodure de cacoplatyle. Formule : $C_4 H_{12} As_2 Pt O, I_2$. — C'est le précipité jaune occasionné par l'iodure de potassium dans le chlorure de cacoplatyle. Lorsqu'on mélange les deux solutions, bouillantes et passablement étendues, l'iodure de cacoplatyle se sépare à l'état de paillettes brillantes et soyeuses, semblables à l'iodure de plomb. Il possède à peu près la même solubilité dans l'eau que ce dernier.

L'iodure diffère des autres composés de cacoplatyle en ce qu'il perd toute son eau déjà à 100° ; il devient alors d'un brun violet, sans entrer en fusion. Les cristaux bruns, dissous dans l'eau, donnent une solution jaune qui cristallise de nouveau par le refroidissement.

Ce composé est incolore, comme les précédents; il peut être soumis à une température assez élevée, sans se décomposer. Il s'altère à 260° c., en se fondant et en devenant noir, en même temps qu'il émet de fortes vapeurs ayant l'odeur de l'alcarsine; et finalement il brûle comme une mèche, en laissant de l'arséniure de platine.

Sulfate d'oxide de cacoplatyle. Formule : $C_4 H_{14} As_2 Pt O_3, S O_3$. — Une solution de 20 parties de chlorure de cacoplatyle, séchée à 100° c., fut bouillie avec 12,17 parties de sulfate d'argent sec, jusqu'à ce que la solution ne fût plus troublée par les sels d'argent. La solution filtrée fut évapo-

Digitized by Google

rée dans le vide sur de l'acide sulfurique, jusqu'à ce qu'elle commençât à cristalliser; à cette époque, il se précipita encore une petite portion de chlorure d'argent. Le liquide filtré fut alors abandonné de nouveau dans le vide sur de l'acide sulfurique, jusqu'à ce que la plus grande partie du sel se fût déposée. On le purifie en l'exprimant entre des doubles de papier joseph. Ainsi préparé, il possède la forme de grains blancs et cristallins, qui, examinés au microscope, paraissent prismatiques.

Ce sel est sans odeur, mais il possède une saveur amère et astringente qui rappelle celle des composés cacodyliques. Il n'est pas déliquescent, et ne s'altère pas au contact de l'air; on peut le chauffer à 160° sans qu'il se décompose; mais à quelques degrés au-dessus, il devient gris, puis noir, et émet des vapeurs ayant l'odeur du cacodyle; et finalement il prend feu et brûle comme de l'amadou, en laissant un arséniure de platine fusible.

Les caractères du chlorure de cacoplatyle sont si tranchés et ses relations avec d'autres substances si manifestes, qu'il est aisé d'en établir la formule rationnelle. En considérant sa composition empirique, on remarque que dans ce corps comme dans les autres composés cacodyliques, l'élément le plus électro-négatif, le chlore, peut être remplacé par du brome et de l'iode, de la même manière que l'oxigène peut être remplacé par le soufre. La manière dont cette substitution s'effectue ne diffère en rien du mode de substitution présenté par des sels minéraux. En effet, le chlorure de cacoplatyle, traité par de l'iodure de potassium, cède son chlore au potassium, tandis que l'iode se fixe sur l'autre partie du composé. L'ordre des affinités manifestées ici par le chlore, le brome et l'iode, s'accorde entièrement avec nos connaissances de chimie minérale. L'iode est mis en liberté par le chlore et le brome dans ces sels, tandis que le brome à son tour n'est expulsé que par le chlore.

Ces faits nous autorisent à admettre, dans ces composés, comme dans les composés haloïdes, deux parties distinctes

Digitized by Google

l'une qui représente le métal, et l'autre le corps halogène ou le radical salin, comme l'indique cette formule :

$$Pt\,O_2,\ C_4\,H_{14}\,As_2 + Cl_2.$$

Le premier terme de la formule, auquel Bunsen a donné le nom de *cacoplatyle*, constitue un radical particulier dont l'existence jette de vives lumières sur les relations qui existent entre les alcaloïdes végétaux et les radicaux organiques. De la même manière que les alcaloïdes dégagent par la chaleur de l'ammoniaque, de même aussi les composés précédents dégagent de l'eau, et cette eau peut être remplacée par des oxides métalliques. Si l'on enlève de la formule cet atome d'eau, il reste 1 atome d'oxide de platine et 1 atome de cacodyle, ce qui explique la formation de ces composés de la manière la plus simple. Voici, d'après cela, les formules rationnelles de ces corps :

Chlorure anhydre . . .	$Pt\,O,\ Cd+Cl_2.$
Chlorure hydraté. . . .	$H_2\,O,\ Pt\,O,\ Cd+Cl_2.$
Composé ammoniacal. .	$N_2\,H_6,\ Pt\,O,\ Cd+Cl_2.$
Oxide.	$H_2\,O,\ Pt\,O,\ Cd+O.$
Sulfate.	$(H_2\,O,\ Pt\,O,\ Cd+O)+S\,O_3.$

CÉTYLE.

PAGE 591.

Sulfocarbonate de cétyle et de potasse.

Formule : $C_{32}\,H_{66}\,O + K\,O + 2\,C\,S_2$. (De la Provostaye et Desayns.)

On obtient cette combinaison en dissolvant à froid de l'éthal dans du sulfure de carbone jusqu'à complète satura-

Digitized by Google

tion. Dans la liqueur parfaitement transparente, mais qui se trouble légèrement par l'agitation, on ajoute de la potasse finement pulvérisée. La réaction commence immédiatement et se termine en quelques heures. Quand la potasse est en fragments, chacun d'eux se gonfle et paraît doubler de volume; dans tous les cas la masse prend une consistance pâteuse, presque solide : son volume est considérablement accru. Le magma hétérogène est d'un jaune sale entremêlé de portions rougeâtres. On ajoute alors trois ou quatre fois son volume d'alcool à 40 degrés, et l'on chauffe doucement, de manière à ne pas atteindre l'ébullition. La dissolution se fait immédiatement; elle est d'un jaune clair. Une petite quantité d'un liquide rouge-brun foncé, huileux et très dense, se rassemble à la partie inférieure du ballon. On le sépare facilement par décantation. Ce résidu est fortement alcalin ; il n'a pas été examiné.

Quant à la dissolution, elle laisse déposer par refroidissement une substance volumineuse d'une densité excessivement faible. On jette sur un filtre et on lave à plusieurs reprises avec de l'alcool froid à 36 degrés. On redissout alors dans une petite quantité de l'alcool à 40 degrés, et on laisse cristalliser de nouveau. On achève la purification par quelques lavages à l'alcool et un dernier à l'éther.

Le sel ainsi obtenu, desséché à l'air, est en poudre cristalline très ténue; il est parfaitement blanc, mais retient encore de l'éther, qui disparaît lorsqu'on le place sous la machine pneumatique à côté d'une capsule remplie d'acide sulfurique concentré. Il ne conserve plus alors qu'une très légère odeur qui rappelle celle des corps gras. Sa solubilité dans l'alcool et l'éther est très grande à chaud. Il est peu soluble à froid dans ces deux liquides : cependant les lavages employés pour le purifier en entraînent la plus grande partie. Quoique le sel soit d'une grande blancheur, la solution a toujours un reflet jaunâtre; elle n'a pas d'action sur les papiers réactifs.

Avec le bichlorure de mercure il donne un précipité caillebotté, d'une blancheur éclatante, mais qui jaunit pendant les

lavages, et se trouve altéré au contact du filtre : aussi deux analyses ont donné des résultats discordants entre eux, qui ne sont susceptibles d'aucune explication.

Avec le nitrate d'agent ce corps donne un précipité jaune-serin qui, dans l'intervalle de quelques minutes, brunit et devient presque noir, même dans l'obscurité.

Avec l'acétate de plomb, on a un précipité volumineux blanc, mais qui paraît tirer sur le jaune quand il est placé près de celui donné par les sels de mercure. Il noircit, et paraît aussi s'altérer au bout d'un jour ou deux.

Les sels de zinc donnent un précipité blanc gélatineux. Ces réactions sont presque en tous points semblables à celles du xanthate de potasse.

Cependant celui-ci donne avec le sel d'argent un précipité qui demeure jaune plus longtemps, et qui, lorsqu'il prend une teinte foncée, conserve un reflet verdâtre.

Enfin, le xanthate de potasse ne précipite pas, même à la longue, les sels de zinc, et c'est là un caractère qui permet de distinguer aisément les dissolutions de ces deux sels.

L'action des acides est aussi fort dissemblable.

En laissant tomber quelques cristaux de xanthate de potasse dans de l'acide chlorhydrique étendu d'eau, la liqueur devient laiteuse, et l'acide xanthique va se déposer au fond du verre.

En opérant de même avec le sulfocarbonate de cétyle et de potasse, la poudre se mouille très difficilement ; elle finit par former une masse élastique qui prend une couleur de chair, et puis bientôt redevient blanche.

Il est donc évident que l'action prolongée de l'acide chlorhydrique étendue d'eau détermine la décomposition complète du sel de potasse, et qu'on n'obtient pour résidu que de l'éthal.

AMYLE.

PAGE 596.

Sulfhydrate de sulfure d'amyle. Formule : $C_{10} H_{24} S_2 = C_{10} H_{22} S, H_2 S$. — Pour obtenir ce corps, on mélange une partie d'huile de pommes de terre avec une partie égale d'acide sulfurique; on sature la liqueur acide par du carbonate de potasse, on sépare à l'aide du filtre le sulfate d'oxide d'amyle et de potasse resté en dissolution, et on le traite par une solution de potasse. Ce mélange ayant été mis dans une large cornue, on le sature exactement par du gaz hydrogène sulfuré et on le soumet à la distillation dans un bain de chlorure de calcium. (Woehler, Krutzsch.)

Le sulfhydrate de sulfure d'amyle n'est pas aussi volatil que les composés correspondants formés par l'éthyle et le méthyle : aussi peut-on le distiller sans l'emploi d'un appareil réfrigérant. On enlève au moyen d'une pipette les portions de sulfhydrate entraînées par l'eau, on les dessèche sur du chlorure de calcium, et on les soumet à une nouvelle rectification.

Ainsi préparé, le sulfhydrate de sulfure d'amyle est incolore, d'un aspect oléagineux, doué d'un pouvoir réfringent considérable et d'une odeur d'oignons très pénétrante. Il bout à 117°; sa densité, à l'état liquide, est de 0,835 à 21°; à l'état de vapeur, elle a été trouvée égale 3,651 ; la formule : $\frac{C_{10} H_{24} S_2}{4}$ exige 3,58.

Le sulfhydrate de sulfure d'amyle ressemble au mercaptan ou sulfhydrate de sulfure d'éthyle, en ce qu'il se combine aussi et avec production de chaleur avec le bioxide de mercure; la combinaison qui se produit ainsi se présente,

après le refroidissement, sous la forme d'une masse feuilletée cristalline, complétement insoluble dans l'eau, mais qui se dissout, quoique en petite quantité, dans l'alcool, dans l'éther bouillant, où elle cristallise par le refroidissement. Chauffée au-delà de 100°, cette combinaison fond et présente l'aspect d'un liquide incolore. Comme le composé d'éthyle correspondant, elle n'est pas attaquée par une lessive de potasse bouillante.

Le sulfhydrate de sulfure d'amyle, traité par une solution d'acétate de plomb, donne naissance à un coagulum jaune; avec une solution de sulfate de cuivre, il produit un composé verdâtre et poisseux. Il ne se combine que lentement avec l'oxide de plomb pur, et paraît être sans action sur l'oxide de cuivre.

Sulfocarbonate d'oxide d'amyle. — L'huile de pommes de terre peut donner naissance à une combinaison analogue au bisulfocarbonate d'oxide d'éthyle (t. I, p. 353); la préparation du sulfocarbonate d'amyle et de potasse s'effectue à peu près de la même manière que le composé éthylique correspondant. (Erdmann.)

L'hydrate d'oxide d'amyle est saturé à froid par de la potasse fondue, et la solution est traitée par le sulfure de carbone jusqu'à ce que la réaction alcaline cesse de se manifester. Ce mélange, qui s'échauffe légèrement, donne, après le refroidissement et le lavage à l'éther, des écailles cristallines d'un jaune pâle et d'un éclat nacré. Le sel potassique est soluble dans l'eau et dans l'alcool; il ne se dissout qu'en petite quantité dans l'éther. Traité par l'acide chlorhydrique étendu, il laisse échapper le sulfocarbonate sous la forme d'un liquide jaune pâle, doué d'une odeur pénétrante fort désagréable; il faut le dessécher sur le chlorure de calcium pour le préserver de la décomposition.

Ce liquide rougit fortement la teinture de tournesol; il brûle avec une flamme très éclairante; il paraît être un peu plus dense que l'eau; il colore la peau en jaune foncé. Le sulfate de cuivre donne avec la solution du sel potassique un précipité citrin floconneux. L'acétate de plomb donne un précipité

blanc qui devient noir par l'ébullition; le nitrate d'argent donne également un précipité blanc qui noircit à la lumière aussi bien que par l'ébullition. Le perchlorure de mercure donne aussi un précipité blanc qui ne noircit pas sous l'influence de la chaleur.

On voit par là que les propriétés du sulfocarbonate d'amyle ressemblent singulièrement à celles de la combinaison éthylique correspondante. (Erdmann.)

TOME II.

ACIDES ORGANIQUES.

ACIDE MÉCONIQUE.

Stenhouse a examiné tout récemment les produits de la distillation sèche de l'acide méconique.

Les acides méconique ou coménique distillés entre 266 et 288°, donnent de l'acide pyroméconique, qui passe dans le récipient, en partie sous la forme d'un liquide oléagineux, en partie sous la forme d'une substance cristalline.

Vers la fin de la distillation apparaissent aux parois et dans le col de la cornue quelques cristaux d'un acide dont nous parlerons plus bas. L'acide pyroméconique, obtenu de la manière indiquée, est souillé d'une huile empyreumatique et d'acide acétique. On l'en purifie en le pressant entre des doubles de papier et par une distillation répétée à une douce température.

L'acide pyroméconique ainsi obtenu est presque incolore; en le faisant cristalliser dans de l'alcool, où il est très soluble, on l'obtient aisément sous forme de longs prismes incolores. Il est bon de se servir pour cela d'une solution concentrée et de sécher les cristaux promptement, car ils se colorent bien vite au contact d'un air humide.

L'analyse donne, pour l'acide hydraté, la formule:

$$C_{10} H_6 O_5 + H_2 O,$$

qui s'accorde exactement avec le résultat obtenu par Robiquet.

L'acide pyroméconique pur rougit à peine le papier de tournesol; en y ajoutant une goutte d'alcali, on obtient aussitôt une réaction alcaline. Sous ce rapport, ainsi que sous quelques autres, l'acide pyroméconique ressemble au plus haut degré à l'acide pyrogallique, excepté qu'il n'est pas aussi oxidable que ce dernier. En ajoutant une quantité considérable d'une solution alcoolique de potasse à une solution alcoolique chaude d'acide pyroméconique, on obtient une liqueur faiblement colorée en jaune, qui donne, par le refroidissement, des cristaux contenant très peu de potasse. Pressés entre des doubles de papier brouillard, ils contiennent encore des traces de potasse; ce qui prouve que la potasse et l'acide étant également très solubles, la séparation complète en est très difficile. (Stenhouse.)

Pyroméconate d'oxide de cuivre, $C_{10} H_6 O_5, Cu O$. — Lorsqu'on fait bouillir l'acide pyroméconique avec l'oxide de cuivre hydraté en excès, on obtient une solution d'un vert clair qui, étant filtrée, laisse déposer, par refroidissement, un sel vert d'émeraude. Ce sel cristallise en aiguilles longues et minces extrêment fragiles. Ces cristaux ne se dissolvent que dans une grande quantité d'eau bouillante; ils sont peu solubles dans l'eau froide, ainsi que dans l'alcool froid ou chaud. Séchés dans le vide et maintenus pendant quelque temps à 100°, ils ne perdent rien de leur poids. (Stenhouse.)

Pyroméconate de peroxide de fer. $3C_{10} H_6 O_5 + Fe_2 O_3$. — En faisant bouillir l'acide pyroméconique avec le peroxide de fer hydraté, on obtient une poudre d'un rouge brun qui, à l'état neutre, est très peu soluble dans l'eau, soit à chaud, soit à froid. Par l'addition de que ques gouttes d'acide, l'oxide se dissout, et la solution d'un beau rouge laisse déposer, par le refroidissement, de petits cristaux d'un rouge de cinabre. La meilleure méthode d'obtenir le sel bien cristallisé consiste à ajouter du sulfate de peroxide de fer à une solution étendue et bouillante d'acide pyroméconique et à laisser refroidir lentement. Au bout de quelques heures il se dépose de petits cristaux rhomboïdes d'un rouge de sang et de l'aspect brillant du grenat. Bien que ces

cristaux soient très petits, on les voit cependant distinctement à l'œil nu. Ils sont durs et fragiles; pulvérisés, ils ont l'aspect du cinabre. Ils se dissolvent difficilement dans l'eau, soit à froid, soit à chaud; la solution est d'un jaune rougeâtre.

Lorsqu'on traite une solution froide d'acide pyroméconique par l'oxide d'argent, on obtient un produit volumineux, d'un gris clair, peu soluble et très peu stable. Il se décompose promptement, même à froid, en prenant une couleur noire. Chauffé dans un tube de verre, il recouvre celui-ci d'une couche d'argent. L'oxide d'argent est réduit sans développement gazeux. La réaction de l'acide pyroméconique donne avec l'oxide d'argent et les sels de fer un moyen facile de le reconnaître. Le nitrate d'argent ne produit, dans une solution d'acide pyroméconique, ni précipité ni changement de coloration. Ce n'est que par l'ébullition que l'oxide d'argent se réduit partiellement. En ajoutant préalablement quelques gouttes d'ammoniaque à la solution de nitrate d'argent, l'acide pyroméconique y produit aussitôt un précipité gélatineux d'un jaune clair.

Ce précipité est soluble dans l'eau froide aussi bien que dans l'alcool. Il change rapidement de couleur; il brunit même promptement dans l'espace vide; ce qui parait dépendre d'une décomposition partielle. Fortement chauffé, il se décompose avec une faible détonation. Une analyse a donné 51,80 p. c. d'oxide d'argent, résultat qui ne s'éloigne pas de la quantité fournie par le calcul pour le pyroméconate d'oxide d'argent (52,70 p. c.). La manipulation de ce sel est difficile.

L'acide pyroméconique ne produit pas de précipité dans les solutions de sels de chaux, de baryte et de strontiane. Lorsqu'on chauffe de la potasse avec une solution d'acide pyroméconique, on obtient une dissolution qui, par le refroidissement, donne de petits cristaux compactes, d'une forme qui n'a pas été déterminée. L'acide pyroméconique est, ainsi que l'a observé Liebig, isomère avec l'acide pyromucique; leur composition et leur poids atomiques sont les

mêmes; cependant ces deux corps sont loin d'être identiques; ils sont faciles à distinguer l'un de l'autre. Ainsi l'acide pyroméconique donne avec les sels de fer une belle couleur rouge, tandis que l'acide pyromucique n'y produit qu'une couleur d'un vert sale. L'acétate de plomb basique est précipité par l'acide pyromucique; il ne l'est pas par l'acide pyroméconique. Le premier réduit l'oxide d'argent avec dégagement gazeux, et laisse une poudre noire, tandis que le second donne un miroir métallique. Enfin l'acide pyromucique bouilli avec l'alcool et l'acide sulfurique donne un éther, tandis que l'autre n'en fournit pas, pas plus que les acide méconique et coménique. (Stenhouse.)

On peut se procurer l'acide pyroméconique en grande quantité par la distillation du méconate acide d'oxide de cuivre. Ce sel est précipité sous forme d'un produit vert jaunâtre, lorsqu'on ajoute de l'acide méconique à l'acétate d'oxide de cuivre. On obtient le pyroméconate, quoiqu'en petite quantité, par la distillation du méconate neutre de cuivre. Ce dernier sel s'obtient en mêlant un sel de cuivre soluble avec le méconate de potasse; il est d'une belle couleur, d'un vert émeraude. La distillation du méconate de chaux donne des produits empyreumatiques, sans trace d'acide pyroméconique.

L'autre acide, qui provient de la distillation de l'acide méconique et de l'acide coménique, se dépose dans le col et aux parois de la cornue, en cristaux plumeux. Observé d'abord par Gruner et par Robiquet, il a été appelé improprement par Berzélius acide pyrocoménique. Grégory le regarde comme de l'acide coménique régénéré.

On l'obtient le plus commodément par voie de sublimation, quoiqu'en très petite quantité. De l'acide méconique, mis dans l'appareil de Mohr et sublimé à une température aussi élevée que le papier pouvait la supporter sans se carboniser, donna de l'acide pyroméconique qui fut presque détruit et expulsé en même temps; une petite quantité se trouva mêlée dans le vase et au couvercle de papier avec les cristaux du second acide, appelé paracoménique. Les cristaux de cet

Digitized by Google

acide peuvent être facilement séparés de l'acide pyroméconique par le lavage à l'eau froide ou à l'alcool, dans lequel l'acide paracoménique est beaucoup moins soluble que l'acide pyroméconique. L'acide paracoménique a, après la première sublimation, une couleur d'un jaune foncé ; on le purifie en traitant la solution bouillante par le charbon animal. Par le refroidissement de la liqueur filtrée, l'acide paracoménique se dépose sous forme de cristaux compactes, légèrement colorés en jaune. Leur poudre est tout-à-fait blanche.

Ces cristaux prennent, s'ils ne sont pas promptement desséchés, une couleur d'un rouge pâle, et leur solution, rougeâtre à froid, devient presque incolore par l'application de la chaleur. Quant à la solubilité dans l'eau et l'alcool, à leur saveur fortement acide et à d'autres réactions semblables, l'acide paracoménique cristallisé ressemble au plus haut degré aux cristaux de l'acide coménique, dont il se distingue pourtant par une particularité que nous signalerons.

Malgré cette similitude, il est facile de distinguer ces acides l'un de l'autre :

1° L'acide paracoménique ne donne pas de précipité dans une solution d'acétate de cuivre, tandis que l'acide coménique y produit un précipité abondant jaune verdâtre.

2° Lorsqu'on traite l'acide paracoménique par une solution neutre d'acétate de plomb, il se produit un léger précipité blanc, granuleux, qui disparaît par l'agitation ; le précipité se dissout alors dans l'acétate de plomb, et reparaît par quelques gouttes d'ammoniaque. L'acide coménique y produit, au contraire, un précipité volumineux, faiblement coloré en jaune, qui ne se dissout pas dans un grand excès d'acide acétique.—Ces deux acides communiquent à la solution de l'émétique une couleur rouge sans précipité ; leur action est aussi analogue avec le sel d'argent : en mêlant l'acide libre avec le nitrate d'argent, on obtient un précipité abondant blanc et grenu. Si l'acide est préalablement saturé d'ammoniaque, le précipité est jaune, gélatineux.—Les deux acides donnent, avec les sels de fer, une coloration

rouge foncé. Après quelques heures de repos, la liqueur laisse déposer de petits cristaux compactes, noirs, qui sont identiques quant à leurs propriétés et à leur aspect, bien que leur composition soit probablement différente dans le paracoménate et dans le coménate. (STENHOUSE.)

Coménate d'oxide de fer.

Lorsqu'on traite une solution concentrée d'acide coménique par le sulfate de fer, on obtient une liqueur d'un rouge de sang. Au bout de quelques heures, cette couleur pâlit, et il se dépose aux parois et au fond du vase une quantité considérable de très petits cristaux noirs. Ces cristaux ont beaucoup de ressemblance avec le charbon grossièrement pulvérisé, mais ils ont plus d'éclat. On lit dans les traités de chimie que l'acide coménique forme avec l'oxide de fer un sel très soluble. C'est une erreur qui ne peut provenir que de ce que cette poudre noire n'a que très peu de ressemblance avec un sel; c'est pourquoi on se sera contenté d'un examen superficiel. Les cristaux de coménate de fer sont très compactes, craquent sous les dents, et ont à peine de la saveur. Lorsqu'on les lave avec de l'eau froide, celle-ci reste d'abord incolore; mais au bout de quelque temps elle prend une couleur rouge. La solution des cristaux dans l'eau bouillante est d'un rouge pâle.

Lorsqu'on traite, non plus une solution froide, mais une solution chaude d'acide coménique, par le sulfate de peroxide de fer, et qu'on maintient le mélange pendant quelques heures à la température de 66°, on obtient de petits cristaux noirs qui se déposent. La couleur rouge de la liqueur disparaît; la solution devient transparente et se colore en jaune. L'infusion de noix de galle n'y produit rien; le cyanoferride de potassium donne un précipité d'un bleu foncé; le cyanoferrure un précipité blanc qui se colore insensiblement en bleu. Ces réactions montrent évidemment que le peroxide de fer est amené par l'acide coménique à l'état de protoxide. La couleur rouge n'est point rétablie par

Digitized by Google

une addition d'acide coménique ; mais elle reparaît aussitôt qu'on y ajoute un peu de sulfate de peroxide de fer ou d'acide nitrique. Enfin, la liqueur traitée par une grande quantité de sulfate de peroxide de fer, au bout de 12 heures de repos dans un fourneau chaud, la couleur rouge disparut de nouveau : il s'était déposé au fond du vase quelques cristaux jaunes, brillants. Ces cristaux étaient petits, mais plus grands que ceux du coménate de peroxide de fer; ils avaient beaucoup d'éclat et étaient peu solubles dans l'eau froide. Ils s'enflamment par la chaleur et laissent un abondant résidu d'oxide de fer noir. Traités par une solution de potasse, ils laissent précipiter le fer à l'état de protoxide. En neutralisant la solution alcaline par l'acide chlorhydrique, et en y ajoutant du sulfate de peroxide de fer, on n'observe aucun changement de coloration, ce qui montre évidemment que l'acide contenu dans ces cristaux n'est point l'acide coménique. (Stenhouse.)

ACIDE TARTRIQUE.

Combinaison du bitartrate de potasse et d'acide arsénique. — Pelouze a obtenu une combinaison d'acide arsénique et de bitartrate de potasse dans laquelle l'acide arsénique remplace l'oxide d'antimoine contenu dans les émétiques. On dissout 1 p. d'acide arsénique dans 5 à 6 p. d'eau, et l'on ajoute un peu moins d'un poids atomique de bitartrate de potasse, puis l'on porte le mélange à l'ébullition. La combinaison en question se précipite par le refroidissement sous forme d'une poudre cristalline. Il vaut mieux encore ajouter de l'alcool qui précipite le sel, laver ce dernier avec de l'alcool et le faire sécher à l'air libre. Il forme également, en cet état, une poudre qui est le plus souvent cristalline et très soluble dans l'eau; elle se décompose, toutefois, dans cette dernière, et ne tarde pas à déposer du bitartrate de potasse. Quand le sel contient un excès d'acide arsénique, cette décomposition n'a pas lieu. A 100° il perd les 5 at. d'eau; mais il ne perd plus d'eau à une température supé-

Digitized by Google

rieure, jusqu'à ce qu'il se décompose complétement : il ne se comporte donc pas comme les émétiques.

Sa composition est représentée par la formule :

$$C_8 H_8 O_{10}, K O, As_2 O_5 + Aq.$$

ACIDE ANGÉLIQUE.

Buchner jeune a rencontré dans la racine d'angélique un nouvel acide, qu'il a appelé *acide angélique*, et dont les propriétés ressemblent à celles de l'acide valérique.

On épuise la racine avec de l'alcool, on distille l'alcool jusqu'à ce que le résidu se sépare en deux couches ; la couche inférieure contient différentes matières solubles dans l'eau ; la couche supérieure est épaisse et résineuse : c'est le baume d'angélique de Buchholz et Brandes. On la sépare, et, après l'avoir lavée, on la mélange avec une dissolution de potasse caustique, et l'on distille le mélange, qui produit une huile volatile. La lessive de potasse contient l'acide angélique et d'autres matières qui y sont dissoutes, et qu'on en sépare par un procédé qui sera indiqué à l'occasion de l'angélicine. Si l'on sature l'alcali par un petit excès d'acide sulfurique et qu'on distille le mélange, on obtient l'acide avec l'eau, sous forme de gouttes oléagineuses et à l'état de dissolution dans l'eau. On sature cette dernière avec du carbonate potassique ; on évapore à siccité, et l'on distille le résidu sur de l'acide phosphorique concentré, qui fournit l'acide angélique pur.

Cet acide est un liquide oléagineux incolore, qui cristallise à quelques degrés au-dessus de 0° en grands prismes striés, isolés ou partant d'un centre commun, et qui reprennent l'état huileux quand la température s'élève. Il a une forte odeur d'acide valérique et d'acide acétique. La saveur en est mordicante et fortement acide ; il est un peu soluble dans l'eau.

Les sels qu'il forme avec les alcalis et les terres alcalines sont très solubles, et produisent avec le nitrate d'argent

Digitized by Google

et le nitrate de plomb des précipités blancs, un peu solubles dans l'eau.

Le sel d'argent ne tarde pas à noircir, et se convertit en argent métallique.

Les sels de cuivre donnent un précipité bleu pâle, soluble dans une plus grande quantité d'eau ; le protonitrate de mercure produit un précipité blanc, qui devient gris au bout de quelques instants. Le deutochlorure de mercure ne donne pas de précipité.

Les persels de fer produisent un précipité couleur de chair, qui ne dissout pas par les lavages; le précipité que donne l'acide valérique, dans ces circonstances, a une couleur plus foncée et se redissout par les lavages.

Quand on distille la racine d'angélique avec de l'eau, on obtient une huile volatile qui contient un peu de cet acide.

PAGE 125.

ACIDE QUINIQUE.

Distillation sèche de l'acide quinique. — Voici les résultats obtenus par WOEHLER dans la distillation sèche de l'acide quinique.

A. Le produit semi-liquide et cristallin de la distillation sèche de l'acide quinique se compose principalement : 1° d'acide benzoïque ; 2° d'un acide liquide et volatil fort semblable à l'hydrure de salicyle ou à l'acide carbolique, et 3° d'un nouveau corps neutre et cristallisable.

B. Ce dernier corps cristallise en prismes hexagones et incolores, et se dissout aisément dans l'eau, l'alcool et l'éther; il se distingue surtout par sa manière d'être avec les substances oxigénantes. Lorsqu'on mélange sa solution avec une dissolution de perchlorure de fer, elle acquiert immédiatement une teinte rouge noirâtre, et en peu d'instants elle se remplit d'aiguilles vertes magnifiques, douées d'un éclat métallique. Le chlore, l'acide nitrique, le nitrate d'argent, le chromate de potasse, agissent d'une manière

Digitized by Google

semblable; le sel d'argent dépose en même temps de l'argent métallique, et le chromate dépose de l'oxide de chrome vert.

C. Les cristaux verts ainsi formés ressemblent beaucoup à la murexide, mais ils sont encore plus beaux et plus brillants; on peut comparer leur éclat à celui des cantharides, des escarbots dorés ou des plumes de colibri. La formation de ce corps est un des phénomènes de cristallisation les plus brillants; car, même en opérant sur des quantités assez faibles, il est aisé d'obtenir des cristaux de plusieurs centimètres de long. Il est insoluble dans l'eau froide; l'alcool le dissout avec une couleur rouge, et le dépose par l'évaporation en prismes verts.

D. Exposé à une douce chaleur, seul ou dans l'eau, ce corps vert se décompose en une matière incolore et cristalline, le quinoïle, découvert il y a quelques années par Woskresensky, en décomposant l'acide quinique par le peroxide de manganèse et l'acide sulfurique.

E. Si l'on délaie le corps vert dans de l'acide sulfureux, il s'y dissout peu à peu en formant un liquide incolore, qui dépose par la concentration des prismes incolores et hexagones du corps B; le protochlorure d'étain agit de la même manière.

F. Ces deux produits, le corps incolore B et le corps vert C, s'obtiennent aussi par le quinoïle, lorsqu'on expose celui-ci à l'action des matières réductrices, par exemple à celle de l'hydrogène naissant. Lorsqu'on ajoute avec précaution quelques gouttes d'acide sulfureux ou de protochlorure d'étain dans une dissolution saturée de quinoïle, elle se remplit, au bout de quelques instants, de prismes verts magnifiques et doués d'un éclat métallique. C'est la méthode la plus avantageuse pour préparer ce corps. Il se produit aussi, mais moins promptement, lorsqu'on place quelques cristaux de protosulfate de fer dans une dissolution de quinoïle, ou si l'on place du zinc dans une solution de quinoïle légèrement aiguisée d'acide hydrochlorique, ou enfin si l'on y fait passer un courant galvanique.

Digitized by Google

G. Lorsqu'on mélange la solution de quinoïle avec un excès de protochlorure d'étain ou d'acide sulfureux, l'action va plus loin, et on obtient des cristaux incolores et hexagones. Le procédé le plus simple pour préparer ce dernier corps consiste à faire passer du gaz sulfureux dans un mélange d'eau et de quinoïle, jusqu'à ce que ce dernier soit dissous, et à évaporer la dissolution jusqu'à cristallisation. L'acide sulfurique produit reste dans les eaux-mères et n'agit pas sur les cristaux à une chaleur modérée.

H. Le mode de production le plus remarquable des cristaux verts, c'est l'action réciproque du corps B et du quinoïle. Lorsqu'on mêle les dissolutions de ces corps, elles se combinent au moment même en reproduisant les cristaux verts. L'alloxantine agit d'une manière analogue; elle produit avec le quinoïle le corps vert et l'alloxane.

I. Si l'on fait passer un courant d'hydrogène sulfuré dans une dissolution de quinoïle, elle se colore immédiatement en rouge, puis elle se trouble, et dépose, en grande quantité, un corps floconneux, qui forme après la dessiccation une masse légère, vert olive, douée d'une faible odeur de mercaptan. Ce corps se dissout aisément dans l'alcool avec une teinte rouge-jaunâtre foncée. Il reste, par l'évaporation de la dissolution, à l'état d'une masse amorphe, brillante et d'un vert noir. C'est une combinaison sulfurée renfermant plus de 19 p. c. de soufre.

K. Le liquide incolore filtré laisse, après l'évaporation, une autre combinaison sulfurée, incolore, cristallisable, mais qui s'altère facilement. Celle-ci se distingue en ce que les mêmes agents oxigénants qui transforment le corps B en cristaux verts, précipitent de sa solution un corps brun clair, semblable au peroxide de fer hydraté et qui représente une troisième combinaison sulfurée. Celle-ci se dissout dans l'alcool avec une couleur jaune-rougeâtre, et paraît cristalliser dans ce véhicule.

L. Lorsqu'on fait passer de l'hydrogène telluré dans une solution de quinoïle, elle se décompose immédiatement en

précipitant une poudre noire-grisâtre : c'est du tellure pur. Mais en même temps le quinoïle se trouve transformé dans le corps B incolore et cristallisable.

M. Le quinoïle s'exprime par. $C_{15} H_{10} O_5$ (Woskresensky).
Le corps vert C. . . . . $C_{15} H_{10} O_5 + H_2$.
Le corps incolore B. . . . $C_{15} H_{10} O_5 + H_4$.
La combinaison sulfurée vert olive. . . . . $C_{15} H_{10} O_5 + 2 H_2 S$ (?).

ACIDE BUTYRIQUE ET SES DÉRIVÉS.

Cet acide et ses combinaisons viennent d'être plus particulièrement étudiés par Pelouze et Gélis.

Toutes les matières neutres qui fournissent de l'acide lactique peuvent être employées pour préparer l'acide butyrique ; on en obtient, avec les sucres incristallisables, le sucre mamelonné, le sucre cristallisable, la lactine et la dextrine. Le sucre de fécule est la moins coûteuse de toutes ces substances : aussi doit-on lui donner la préférence, et tous les détails qui suivent se rapportent à une expérience dans laquelle on avait employé ce dernier sucre.

1° On prend un poids connu de sucre et on le dissout dans une quantité d'eau suffisante pour obtenir une dissolution marquant 8 à 10° au pèse-sirop de Baumé.

2° On ajoute à cette liqueur une quantité de craie représentant environ la moitié du poids du sucre employé. (Nous avons dit que cette craie était destinée à saturer tous les acides qui, plus tard, prendront naissance.)

3° On ajoute une quantité de caséum ou de glutine, représentant à l'état sec 8 ou 10 pour 100° environ du poids du sucre contenu dans la dissolution.

Le mélange ainsi préparé, on le place dans un endroit chaud, et les résultats que l'on obtient sont les mêmes, soit que le flacon reste ouvert, soit que l'on adapte à son col un bouchon muni d'un tube plongeant dans le mercure et recourbé de manière à permettre de recueillir les gaz qui se dégagent pendant l'opération.

La liqueur ne tarde pas à perdre sa limpidité; elle devient visqueuse, et elle acquiert une odeur particulière qui rappelle celle du lait aigri; la saveur sucrée disparaît peu à peu, la viscosité augmente pendant quelques jours; quelquefois même, lorsque l'opération marche avec lenteur, elle devient tellement grande qu'on peut renverser les flacons sans qu'il y ait écoulement du liquide. Le mélange a alors acquis deux caractères qu'il ne possédait pas auparavant : l'alcool en sépare abondamment une matière molle et gluante qui possède presque tous les caractères de la gomme, et l'acétate de plomb, qui était sans action au début de l'expérience, précipite la liqueur abondamment. Le sucre a éprouvé alors la fermentation visqueuse.

Peu à peu la viscosité diminue, le mélange perd les propriétés que nous venons de mentionner, les gaz se dégagent en plus grande quantité, la craie se dissout sensiblement, des cristaux se forment et nagent dans le liquide, et bientôt, leur volume venant à augmenter, tout se prend en masse; cette masse est presque entièrement formée de lactate de chaux.

Si l'on pousse plus loin les décompositions, on voit les cristaux de lactate de chaux se redissoudre, la liqueur reprend sa limpidité première; et après plusieurs semaines, lorsque tout dégagement de gaz a cessé, l'opération est terminée, et la liqueur ne contient plus pour ainsi dire que du butyrate de chaux.

Les phénomènes que l'on observe pendant la fermentation butyrique ne sont pas toujours aussi nets et aussi tranchés que nous venons de les représenter; très souvent les décompositions, au lieu d'être successives, sont simultanées, sans qu'il soit possible alors d'en régler la marche. Le temps nécessaire à l'accomplissement de toutes ces métamorphoses est également très variable; quoi qu'il en soit, il est toujours assez long. Pelouze et Gélis ont eu des fermentations qui n'ont exigé que six semaines pour être terminées; d'autres ont exigé trois mois et plus. Quand les fermentations languissent au début, il est souvent nécessaire d'ajouter une

Digitized by Google

nouvelle quantité de ferment. Ayant cru remarquer que les transformations du sucre s'effectuaient d'autant plus facilement qu'ils opéraient sur des masses plus considérables, Pelouze et Gélis ont soumis à la fermentation des quantités de sucre telles qu'ils ont pu se procurer jusqu'à 20 ou 25 kilogrammes de butyrate de chaux.

Les produits gazeux qui accompagnent la formation de l'acide butyrique sont l'acide carbonique et l'hydrogène.

La proportion d'hydrogène qui se dégage est très considérable, et sa quantité va en croissant à mesure que l'opération avance. Faible d'abord, elle ne présente que les 10 ou 15 centièmes de la totalité des gaz qui se dégagent pendant les 15 premiers jours; mais la proportion ne tarde pas à augmenter, et nous avons trouvé jusqu'à 55 et 60 pour 100 d'hydrogène dans les mélanges gazeux que nous avons analysés.

On délaie 1 kilogramme de butyrate de chaux dans 3 ou 4 kilogrammes d'eau, à laquelle on ajoute 300 ou 400 grammes d'acide chlorhydrique du commerce; on introduit ce mélange dans un appareil distillatoire, et on le soumet à l'ébullition, que l'on maintient jusqu'à ce que l'on ait obtenu environ 1 kilogr. de liquide distillé; ce liquide est un mélange d'eau, d'acide butyrique et d'une petite quantité d'acide chlorhydrique et acétique. On le met en contact avec du chlorure de calcium, qui détermine la formation de deux liquides de densité différente : celui qui se maintient à la partie supérieure est de l'acide butyrique; le plus dense contient les autres matières.

On enleve le liquide le plus léger, et on le soumet à la distillation dans une cornue tubulée munie d'un thermomètre. Les premières portions qui passent dans les récipients sont plus ou moins aqueuses; le point d'ébullition, d'abord peu élevé, monte rapidement à 164 degrés, terme auquel la température reste presque tout-à-fait stationnaire. C'est un indice que l'acide qui distille est désormais concentré. On le recueille à part en poussant la distillation jusqu'à ce que la cornue ne renferme plus qu'une petite quantité d'a-

cide mêlée d'un peu de matière colorante, de chlorure de calcium et de butyrate de chaux.

L'acide, maintenu pendant quelque temps à l'ébullition, pour le dépouiller de quelques traces d'acide chlorhydrique, est distillé de nouveau. Il est alors parfaitement pur.

Les premières portions distillées ne sont pas perdues; elles servent à la préparation des butyrates, ou bien, mêlées à du chlorure de calcium, on en retire une nouvelle quantité d'acide butyrique concentré.

L'acide butyrique est un liquide parfaitement incolore, d'une transparence parfaite, d'une grande mobilité, d'une odeur qui rappelle tout à la fois celle de l'acide acétique et celle du beurre fort. Il est soluble en toute proportion dans l'eau, l'alcool et l'esprit de bois. Il bout vers 164°, sous la pression ordinaire, et distille sans altération sensible. Sa vapeur est inflammable et brûle avec une flamme bleue. Il renferme $C_8 H_{14} O_3, H_2 O$.

Un froid intense le solidifie. Sa saveur est fortement acide et brûlante. Il attaque et désorganise la peau comme les acides les plus puissants.

Sa densité est de 0,963, à + 15 degrés.

Concentré, il jouit de la propriété remarquable de dissoudre en proportion considérable les corps gras neutres, tels que le suif, l'axonge, les huiles fixes, etc.

L'acide sulfurique concentré n'altère pas l'acide butyrique, à la température ordinaire; ce n'est que sous l'influence d'une chaleur élevée que l'on voit apparaître des signes de décomposition; encore la plus grande partie de l'acide butyrique passe-t-elle à la distillation.

La densité de vapeur de l'acide butyrique, déterminée plusieurs fois par l'expérience, a été constamment trouvée plus forte que ne l'indique le calcul, en supposant que l'équivalent de cet acide représente 4 volumes de vapeur.

Les résultats obtenus sont en harmonie avec la formule $AgO, C_8 H_{14} O_3$, car cette formule indique pour l'équivalent de l'acide butyrique anhydre le nombre 987,5, et les nombres 3, 58 et 24, 59 pour les quantités d'hydrogène et de carbone.

Action du chlore sur l'acide butyrique. — Le chlore altère rapidement l'acide butyrique. Lorsqu'on laisse tomber quelques gouttes de ce liquide dans un flacon rempli de chlore sec, on remarque aussitôt la production d'une grande quantité d'acide chlorhydrique, et les parois du flacon se recouvrent d'une multitude de cristaux baignés par un liquide visqueux légèrement coloré en jaune. Ces cristaux renferment de l'acide oxalique; le liquide est un acide particulier contenant du chlore au nombre de ses éléments.

Un bon moyen de préparer cet acide consiste à introduire une quarantaine de grammes d'acide butyrique concentré dans le tube à boule de Liebig et à y faire passer un courant de chlore sec. Si le soleil est ardent, le chlore est absorbé en totalité, quelle que soit la rapidité avec laquelle on le dégage; le liquide répand d'abondantes vapeurs d'acide chlorhydrique, et après un certain temps il se colore en jaune verdâtre. Au bout de quelques jours l'absorption du chlore devient lente et difficile; la liqueur conserve longtemps, même au soleil, sa couleur jaune; si on la porte alors à une température de 80 à 100°, on peut en chasser tout l'acide chlorhydrique par un courant d'acide carbonique sec, et on obtient pour résidu un acide chloré qui jouit des propriétés suivantes.

Il est liquide, incolore, visqueux, plus dense que l'eau, d'une odeur particulière qui a quelque analogie avec celle de l'acide butyrique. Il est presque insoluble dans l'eau, soluble en toutes proportions dans l'alcool. La potasse, la soude, l'ammoniaque, forment avec lui des sels très solubles dans l'eau.

Soumis à l'action de la chaleur, la plus grande partie distille sans altération; mais, quelque précaution que l'on prenne, une certaine quantité se détruit, ce qu'on reconnaît à un dégagement assez considérable d'acide chlorhydrique et à un changement manifeste dans l'odeur du produit de la distillation; cette décomposition a lieu à une température supérieure au point d'ébullition de l'acide butyrique

L'acide butyrique chloré brûle avec une flamme verte et

en répandant une grande quantité d'acide chlorhydrique.

L'acide butyrique chloré dissous dans l'eau et traité à une douce chaleur par l'acide sulfurique donne naissance à un liquide d'une odeur éthérée, à peine soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et qui ne disparaît pas dans une solution froide de potasse caustique. Ce liquide bien lavé et distillé avec l'eau a donné, par la combustion avec l'oxide de cuivre, 39,40 de carbone et 4,95 d'hydrogène. Ces nombres sont en harmonie avec la formule

$$C_4 H_{10} O + C_8 H_{10} Cl_6 O_3$$

qui représente l'éther butyrique chloré.

Sous l'influence très prolongée de la lumière directe du soleil, il se produit, bien qu'avec une extrême lenteur, un autre acide blanc, solide, qui se dépose dans la liqueur et finit par la faire prendre en une masse blanche solide. Cette masse tout entière étant fortement comprimée dans du papier brouillard et dissoute dans l'éther, laisse déposer peu à peu le nouvel acide.

Cet acide cristallise en prismes obliques à base rhombe; il est insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther; il entre en fusion vers 140°, et distille plus tard sans altération importante. Sa formule est :

$$C_8 H_6 Cl_8 O_3, H_2 O.$$

Dissous dans plusieurs fois son poids d'alcool, l'*acide butyrique quadrichloré* forme immédiatement, avec l'acide sulfurique concentré, une masse solide cristalline, qui se fluidifie par l'application d'une faible chaleur, et se partage en deux liquides, dont l'un, très dense, nous paraît devoir être considéré comme de l'éther butyrique quadrichloré :

$$C_4 H_{10} O, C_8 H_6 Cl_8 O_3.$$

Cet éther est à peine soluble dans l'eau, soluble en pro-

portion considérable dans l'alcool et l'éther sulfurique, d'une odeur éthérée qui rappelle celle des éthers butyrique et butyrique chloré.

Il brûle avec une flamme verte en répandant des fumées blanches d'acide chlorhydrique.

Les deux acides dont nous venons de parler ne sont pas les seuls que le chlore puisse produire dans son contact avec l'acide butyrique.

L'iode se dissout à chaud dans l'acide butyrique et s'en sépare par le refroidissement. La réaction entre ces deux corps est très lente et très difficile. On remarque cependant la production d'une petite quantité de gaz acide hydriodique.

Butyrates.

Butyrate de chaux.—Il est soluble en quantité assez considérable dans l'eau froide ; cette solubilité diminue à mesure que la température de la dissolution s'élève, et quand celle-ci est arrivée au terme de l'ébullition, la presque totalité du sel se sépare sous forme de prismes transparents.

Ce sel perd assez facilement son eau de cristallisation, et se prête bien à la détermination de la capacité de saturation de l'acide butyrique. 2,680 de ce sel, desséché à 140°, ont donné 1,710 de sulfate de chaux, représentant 0,710 de chaux, d'où l'on déduit, pour l'équivalent de l'acide anhydre, le nombre = 937,7.

Soumis à la distillation sèche, il donne, entre autres produits, une proportion considérable d'une huile odorante qui présente une odeur d'huile essentielle de labiées, et que nous décrirons plus bas sous le nom de *butyrone*.

Butyrate de baryte. — Il cristallise avec facilité en longs prismes aplatis, d'une transparence parfaite, contenant 4 atomes d'eau de cristallisation, ou 18,83 p. c. Soumis à l'action d'une température inférieure à 100°, il fond en un verre transparent sans rien perdre de son poids. Il produit, à la surface de l'eau, les mêmes mouvements que le camphre, et avec une intensité au moins égale.

Digitized

Butyrate de potasse.—Il est déliquescent, mais beaucoup moins que l'acétate de la même base; il produit, dans les sels d'argent et de protoxide de mercure, des paillettes blanches, brillantes, qui ressemblent beaucoup aux précipités formés par l'acétate de potasse dans les mêmes sels.

Butyrate d'argent. — Ce sel peut être lavé et séché avec facilité : c'est le sel qui se prête le mieux à l'analyse. Sa décomposition par la chaleur a lieu sans déflagration.

Butyrate de plomb. — Le sel qu'on obtient en versant de l'acide butyrique dans une dissolution d'acétate de plomb se présente sous la forme d'un liquide incolore d'une grande densité; il se maintient tel pendant longtemps. On le lave avec facilité par décantation. Séché à 150°, il est formé de 1 équivalent d'acide et de 1 équivalent d'oxide de plomb.

Butyrate de cuivre. — Il est très peu soluble dans l'eau; on peut l'obtenir directement ou par double échange, en versant un sel de cuivre dans une dissolution de butyrate de potasse. Il se forme un précipité d'un vert bleuâtre, que l'on peut faire cristalliser en le dissolvant dans l'eau bouillante. Ce sel a pour formule :

$$Cu\,O,\ C_8\,H_{14}\,O_3,\ 2\,H_2\,O.$$

La chaleur lui fait perdre un de ses atomes d'eau; l'autre résiste, et ne s'en va qu'alors que le sel se decompose lui-même.

Butyrate de magnésie.—Ce sel est très soluble dans l'eau; il cristallise en belles lames blanches présentant l'aspect micacé de l'acide borique, et contenant 5 atomes d'eau, que la chaleur lui fait perdre facilement.

Butyrate d'ammoniaque. — Il est déliquescent comme celui de potasse.

Butyrate d'oxide d'éthyle. — L'éthérification directe de l'alcool par l'acide butyrique ne s'effectue qu'avec une certaine difficulté; mais lorsqu'on ajoute au mélange de ces deux substances une certaine quantité d'acide sulfurique, la formation de l'éther butyrique est pour ainsi dire instan-

tanée. Met-on en contact, par exemple, 100 grammes d'acide butyrique avec 100 grammes d'alcool et 50 grammes d'acide sulfurique concentré, le mélange s'échauffe et se partage aussitôt en deux liquides d'inégale densité; le plus léger n'est autre chose que l'éther butyrique même, dont le poids est à peu près égal à celui de l'acide butyrique employé.

Mais un fait plus curieux encore, c'est que la présence d'une quantité d'eau, même très considérable, n'apporte aucun obstacle à l'éthérification. C'est ainsi que, dans l'exemple que nous venons de citer, la proportion de l'eau peut être élevée bien au-delà du poids de l'acide sulfurique, sans que, pour cela, on voie diminuer l'aptitude vraiment extraordinaire de cet acide à l'éthérification de l'alcool.

L'éther butyrique, obtenu comme il vient d'être dit, n'a plus besoin, pour être purifié, que d'être lavé avec de l'eau, desséché sur du chlorure de calcium et soumis à la distillation.

Voici quelles sont ses propriétés principales : il est liquide, incolore, très mobile, très inflammable, d'une odeur agréable qui a quelque analogie avec celle de l'ananas; il est peu soluble dans l'eau, soluble sans limites dans l'alcool et l'esprit de bois; il bout vers 110°. Sa densité de vapeur a été trouvée égale à 4,04; 4 volumes de cette vapeur représentent une molécule d'éther.

Les alcalis, même bouillants, ne le décomposent qu'avec lenteur; il donne alors les produits ordinaires de la décomposition des éthers composés.

L'éther butyrique a pour formule :

$$C_8 H_{14} O_3, C_4 H_{10} O.$$

Butyrate d'oxide de méthyle.— Il se prépare avec la même facilité que l'éther butyrique, et on le purifie par un procédé semblable. Le mélange d'acide butyrique avec l'esprit de bois et l'acide sulfurique donne lieu sur-le-champ à la formation et à la séparation d'une quantité considérable de butyrate de méthylène.

Digitized by Google

L'éther butyrique de l'esprit de bois a pour formule :

$$C_8 H_{14} O_3, C_2 H_6 O.$$

Il est liquide, incolore, inflammable, d'une odeur particulière qui a quelque analogie avec celle de l'alcool méthylique ; il est à peine soluble dans l'eau, soluble sans limite dans l'alcool et l'esprit de bois ; il bout vers 102°. La densité de sa vapeur est de 3,52 ; sa molécule représente 4 volumes de vapeur.

Butyrine. — Lorsqu'on chauffe légèrement un mélange d'acide butyrique, de glycérine et d'acide sulfurique concentré, et qu'on l'étend ensuite d'une grande quantité d'eau, on voit aussitôt se séparer de la liqueur une huile légèrement jaunâtre, qu'on peut laver avec de grandes quantités d'eau, car elle n'est pas, ou elle n'est qu'excessivement peu soluble dans ce liquide.

Cette matière grasse est soluble en toutes proportions dans l'alcool concentré et dans l'éther, d'où l'eau la sépare avec facilité.

Saponifiée par la potasse caustique, on en retire de l'acide butyrique et de la glycérine. Sa formation a lieu à la température ordinaire, lorsqu'on fait passer un courant de gaz acide chlorhydrique dans un mélange de glycérine et d'acide butyrique. L'eau sépare aussitôt de ce mélange une quantité considérable de la nouvelle matière grasse.

La formation de cette substance, sa conversion par les alcalis hydratés en acide butyrique et en glycérine, et quelques autres circonstances encore, portent Pelouze et Gélis à la considérer comme la même matière grasse que Chevreul a découverte dans le beurre, et qu'il a nommée *butyrine*. Toutefois ces chimistes n'émettent cette opinion qu'avec beaucoup de réserve.

Butyramide.

Formule : $C_8 H_{14} O_2 Ad$. — Lorsqu'on fait un mélange

d'ammoniaque liquide et d'éther butyrique, ce dernier donne un aspect trouble et laiteux au liquide; mais il ne tarde pas à s'en séparer pour se maintenir à la partie supérieure. Néanmoins, à la température ordinaire, en ayant soin d'agiter fréquemment les deux liquides, l'éther butyrique est décomposé, on voit la couche diminuer de jour en jour, et, après un laps de temps suffisant, elle finit par disparaître complétement. En introduisant dans un flacon bien bouché une partie d'éther butyrique et 5 à 6 parties d'ammoniaque, l'action, favorisée du reste par de fréquentes agitations, est complète après huit ou dix jours; en évaporant alors le liquide jusqu'au tiers de son volume primitif, la butyramide cristallise par le refroidissement de la liqueur. Cette substance prend donc naissance dans les mêmes circonstances que l'oxamide et la succinamide proprement dite de Fehling. (Chancel.)

La butyramide cristallise en tables nacrées, d'un blanc éclatant; elle est incolore, transparente, ne s'altère pas au contact de l'air, possède une saveur sucrée et fraîche, suivie d'un arrière-goût amer. Elle fond, à une température voisine de 115°, en un liquide incolore qui, maintenu en fusion, se volatilise lentement: ces vapeurs se laissent enflammer; elle est, du reste, volatile, sans résidu; sa solubilité dans l'eau est assez grande; elle est plus considérable à chaud qu'à froid; elle se dissout également dans l'alcool et dans l'éther. Projetée sur l'eau, elle se dissout sans produire ces mouvements giratoires communs à plusieurs butyrates solubles; sous l'influence de la température de l'ébullition, la butyramide en dissolution aqueuse est décomposée par les alcalis en ammoniaque et acide butyrique. Ainsi, en ajoutant de l'hydrate de potasse à une dissolution de butyramide dans l'eau, on ne remarque à froid aucun dégagement appréciable d'ammoniaque; mais, par l'ébullition, celle-ci prend naissance et se dégage pendant longtemps en grande quantité.

La formation de la butyramide dans les circonstances qui

viennent d'être mentionnées, s'exprime alors par l'équation suivante :

$$\overbrace{[C_4H_{10}O, C_8H_{10}O_3]}^{\text{Ether butyrique.}} + \overbrace{N_2H_6}^{\text{Ammoniaque.}} = \overbrace{[C_8H_{14}O_2, N_2H_4]}^{\text{Butyramide.}} + \overbrace{C_4H_{10}O, H_2O}^{\text{Alcool.}}.$$

Distillation sèche du byturate de chaux. — Voici quelques observations de Chancel sur la décomposition du butyrate de chaux par la chaleur.

Si l'on chauffe avec précaution une petite quantité de ce sel pur et anhydre, il ne tarde pas à se décomposer en acide carbonique qui reste uni à la chaux, et en une huile volatile qui passe à la distillation : cette huile n'est autre chose que de la butyrone presque pure ou à peine colorée ; le résidu consiste en carbonate de chaux pur et parfaitement blanc. En ayant soin de ne pas dépasser la température nécessaire à la formation de la butyrone, et en n'opérant que sur quelques grammes de matière, on n'obtient pas la moindre trace de dépôt charbonneux.

Le plus fréquemment il ne se dégage pas de gaz, à moins que l'on n'élève trop la température; dans ce cas, la quantité de produits gazeux s'élève ordinairement à 3 ou 4 p. c. du poids du butyrate; la majeure partie est formée d'hydrogène bicarboné absorbable par l'acide sulfurique.

Dans aucun cas, et c'est là un fait digne de remarque, il ne se dégage la moindre trace d'eau si l'opération est faite sur du butyrate anhydre, et cependant la distillation des matières organiques, comme on le sait, entraîne presque toujours la formation d'une certaine quantité d'eau aux dépens des éléments de la matière organique elle-même.

Cependant, en distillant des quantités un peu considérables de matière, l'opération est loin d'être aussi simple ; dans ce cas, on ne peut éviter le dépôt d'une certaine proportion de charbon, et les produits liquides obtenus sont toujours colorés assez fortement : ce qu'il faut attribuer probablement à la décomposition ultérieure d'une partie de la

butyrone formée, par suite de la répartition inégale de la chaleur dans la masse : aussi se forme-t-il, dans ce cas, un mélange de plusieurs substances liquides dans lesquelles, toutefois, la butyrone est le produit dominant.

Dans plusieurs distillations, 100 parties de butyrate de chaux anhydre ont donné de 42 à 43 parties de butyrone brute.

Butyrone.

Lorsqu'on soumet à la distillation le liquide brut obtenu comme il vient d'être dit, le point d'ébullition, d'abord au-dessous de 100°, monte assez rapidement vers 140; on recueille à part le liquide qui passe entre 140 et 145°, et qui n'est autre chose que de la butyrone; les portions recueillies avant et après sont un mélange de butyrone et de deux substances particulières, l'une distillant au-dessous de 100°, l'autre au-dessous de 160.

La butyrone recueillie entre 140 et 145° présente un point d'ébullition constant; distillée une dernière fois, on peut la considérer comme pure.

Voici les propriétés que Chancel attribue à ce corps.

C'est un liquide incolore et limpide, possédant une odeur pénétrante et particulière; sa saveur est brûlante; sa densité est de 0,83; elle entre en ébullition à 144° environ. Soumise au froid par un mélange d'acide carbonique solide et d'éther, elle se prend en masse cristalline. Elle nage à la surface de l'eau, dans laquelle elle est à peu près insoluble, quoiqu'elle communique son odeur à ce liquide; elle se dissout en toutes proportions dans l'alcool; c'est une substance facilement inflammable et qui brûle avec une flamme lumineuse. L'action de l'acide chromique sur la butyrone est des plus vives; elle s'enflamme immédiatement au contact de cet acide.

Exposée à l'air, elle ne se colore pas, quoiqu'elle absorbe à la longue une quantité d'oxigène assez notable.

Plusieurs analyses de cette substance, faites sur des produits

Digitized by Google

provenant de différentes préparations, ont toujours donné des résultats concordants, et qui conduisent à la formule :

$$C_7 H_{14} O.$$

La densité de vapeur vient d'ailleurs confirmer cette formule. L'expérience a donné le nombre de 4,0, sensiblement voisin au nombre théorique 3,98. La formule $C_7 H_{14} O$ représente donc deux volumes de vapeur de butyrone.

Cette composition explique suffisamment la formation de cette substance ; le buryrate de chaux, soumis à la distillation, se décompose en acide carbonique qui reste uni à la base, et en butyrone qui passe à la distillation, comme l'indique l'équation suivante :

$$\underbrace{Ca\,O,\,C_8 H_{14} O_3}_{\text{Butyrate de chaux.}} = \underbrace{Ca\,O,\,C\,O_2}_{\text{Carbonate de chaux.}} + \underbrace{C_7 H_{14} O}_{\text{Butyrone.}}.$$

Ainsi la distillation sèche du butyrate de chaux n'est pas moins nette que celle de l'acétate de la même base; la décomposition s'opère avec facilité, et la quantité de butyrone que l'on obtient en se plaçant dans des circonstances convenables, se confond sensiblement avec celle qu'exige la théorie.

Acide butyronitrique.

L'acide nitrique agit d'une manière assez nette sur la butyrone. Lorsqu'on fait un mélange de volumes égaux d'acide nitrique, de concentration ordinaire et de butyrone, celle-ci se rassemble à la partie supérieure, en se colorant fortement en rouge. Si l'on chauffe très modérément le matras renfermant le mélange, il se détermine, après quelques minutes et d'une manière brusque, une action des plus vives ; des vapeurs rutilantes se dégagent par torrents, et pourraient projeter le liquide hors de l'appareil s'il n'était

Digitized by

soustrait immédiatement à l'action de la chaleur. L'appareil doit avoir une disposition telle que les vapeurs rutilantes puissent traverser un vase contenant de l'eau ; il se rassemble à la surface de celle-ci un liquide volatil d'une odeur éthérée, assez agréable, et qui a quelque analogie avec celle de l'éther butyrique. Lorsque les vapeurs rutilantes ont cessé de se dégager, on verse le liquide contenu dans le matras dans une assez grande quantité d'eau; on sépare par ce moyen un acide azoté qui se rassemble au fond de l'eau, sous forme d'un liquide huileux, et que l'on purifie par des lavages réitérés. Cet acide et le liquide éthéré ci-dessus mentionné sont les deux seules substances qui se forment aux dépens des éléments de la butyrone; dans cette réaction il ne se dégage que des traces d'acide carbonique. C'est un liquide huileux, fortement coloré en jaune, qui ne se congèle pas dans un mélange d'acide carbonique solide et d'éther; il possède une odeur aromatique et une saveur sucrée très prononcées. Il se laisse enflammer facilement, et brûle avec une flamme rougeâtre; il est insoluble dans l'eau et soluble dans l'alcool en toutes proportions ; sa densité est plus considérable que celle de l'eau.

Les propriétés qui viennent d'être indiquées sont communes à l'acide butyronitrique provenant directement de l'action de l'acide nitrique sur la butyrone et à celui du sel de potasse.

Cet acide se combine facilement avec les bases, et donne des sels cristallisables.

De la comparaison d'un grand nombre d'analyses faites sur l'acide libre et sur celui combiné avec les bases, il résulte que l'acide butyronitrique est un acide bibasique, renfermant à l'état libre 2 éq. d'eau, susceptibles d'être remplacés en totalité ou en partie par les bases.

Voici les formules rationnelles qui expriment la composition de l'acide butyronitrique et de quelques butyronitrates :

Digitized by Google

Acide libre. . . .	$C_7 H_{12} N_2 O_5, 2 H_2 O$.
Sel de potasse. . .	$C_7 H_{12} N_2 O_5, \begin{cases} K O \\ H_2 O \end{cases}$
Sel neutre d'argent. .	$C_7 H_{12} N_2 O_5, 2 Ag O$
Sel acide d'argent. .	$C_7 H_{12} N_2 O_5, \begin{cases} Ag O \\ H_2 O \end{cases}$
Sel de plomb. . . .	$C_7 H_{12} N_2 O_5, 2 Pb O$.

Par l'inspection de ces formules, on voit qu'un équivalent d'hydrogène a été éliminé dans la butyrone et remplacé par un équivalent d'acide hyponitrique; ce cas, du reste, est analogue à ceux que présentent beaucoup de substances organiques sous l'influence de l'acide nitrique.

En mêlant une dissolution alcoolique de potasse avec de l'acide butyronitrique, la liqueur commence par se colorer légèrement; on voit apparaître ensuite une multitude de cristaux, que l'on purifie par des lavages à l'alcool.

Obtenu de cette manière, le butyronitrate de potasse se présente sous la forme de petites lames d'un beau jaune, dont l'aspect rappelle celui de l'iodoforme. A une température voisine de 100°, il s'enflamme avec une sorte d'explosion; cette propriété est commune à tous les butyronitrates que j'ai examinés.

Ce sel de potasse est à peu près insoluble dans l'alcool; il se dissout dans environ vingt fois son poids d'eau; sa dissolution aqueuse précipite en jaune les sels d'argent et de plomb, et en vert sale les sels de cuivre.

Lorsqu'on traite une dissolution de butyronitrate de potasse par le nitrate d'argent, il se forme un précipité de butyronitrate d'argent à deux équivalents de base; ce sel d'abord jaune, se colore rapidement en violet. Il est soluble dans une grande quantité d'eau, et cristallise par l'évaporation spontanée de la liqueur.

La dissolution aqueuse de ce sel présente à la température de l'ébullition une réaction assez remarquable: 1 éq. de base est précipité et remplacé par 1 éq. d'eau; en sorte que

Digitized by Google

la liqueur filtrée laisse cristalliser un sel qui a une composition analogue au sel de potasse.

Chlorobutyrène.

Distillée avec du perchlorure de phosphore, la butyrone est immédiatement attaquée; il se forme de l'acide phosphorique accompagné d'un dégagement d'acide chlorhydrique, et le liquide distillé renferme des quantités notables de chlore. Mais, pour obtenir un produit défini, on est obligé de redistiller ce liquide un assez grand nombre de fois avec du perchlorure de phosphore, car l'action n'a lieu qu'avec difficulté sur les dernières traces de butyrone.

On purifie, du reste, cette substance à la manière des éthers composés.

C'est un liquide incolore et limpide, plus léger que l'eau, dans laquelle il est insoluble; il se dissout en toutes proportions dans l'alcool; il possède une odeur particulière et pénétrante; il est inflammable et brûle avec une flamme bordée de vert; il entre en ébullition à 116°. Sa dissolution alcoolique n'est pas troublée par le nitrate d'argent; mais si, après l'avoir enflammée, on ajoute ce réactif au résidu de la combustion, des quantités notables de chlore se trouvent décélées par un précipité abondant de chlorure d'argent.

Son analyse conduit à la formule

$$C_{14} H_{26} Cl_2,$$

qui représente 4 volumes de vapeur.

Néanmoins l'expérience donne un peu plus de carbone et moins de chlore que n'en exige cette formule; ce qu'il faut probablement attribuer à la présence d'une faible quantité de butyrone non attaquée.

PAGE 130.

Acides caprique, caproïque, etc.

Les acides qu'on obtient par la saponification du beurre ont été soumis à une nouvelle étude par Lerch.

Pour préparer ces acides, il s'est servi de la méthode de Chevreul, un peu modifiée.

Le beurre saponifié avec la potasse est traité par l'acide sulfurique étendu, et le mélange est soumis à la distillation dans des vaisseaux clos. Dès que le quart de l'eau a passé à la distillation, on remet dans la cornue une nouvelle quantité d'eau, et on continue ainsi jusqu'à ce que l'eau qui passe dans le récipient ne présente plus de réaction acide. Les acides gras volatils passent de cette manière à la distillation comme des huiles volatiles. La liqueur du récipient est immédiatement saturée par l'eau de baryte et évaporée jusqu'à siccité. Le résidu salin se compose de deux parties, dont l'une est très soluble, et l'autre peu soluble dans l'eau. La partie soluble consiste en butyrate et caproate de baryte. Les acides butyrique et caproïque se trouvent quelquefois remplacés par un acide auquel l'auteur a donné le nom d'acide vaccinique. La partie peu soluble contient de la baryte combinée avec deux acides différents, que M. Chevreul a désignés sous le même nom. Cette partie est vingt fois moins considérable que la partie soluble du résidu salin.

Le résidu salin provenant de l'évaporation de la dissolution barytique est traité par l'eau, et la partie soluble est abandonnée à la cristallisation. Les cristaux qui se forment en premier lieu ont l'aspect du benzoate de chaux, et ne s'effleurissent pas (caproate de baryte) ; le butyrate de baryte, plus soluble, reste encore en dissolution. Si les cristaux qui se forment d'abord ont un aspect glandulaire, rappelant certaines formes cristallines du carbonate de chaux, c'est au vaccinate de baryte qu'on a affaire. On chercherait alors en vain du butyrate et du caproate de baryte.

Les circonstances dans lesquelles l'acide vaccinique remplace les acides butyrique et caproïque, ou *vice versâ*, sont encore inexpliquées. (Lerch.)

Acide caproïque.

Caproate de baryte. Formule : $C_{12} H_{22} O_3 Ba O$. — Ce sel

Digitized by Google

cristallise sous forme de longues aiguilles prismatiques d'un éclat soyeux, réunies en faisceaux. Il ne renferme pas d'eau de cristallisation, et il est inaltérable à l'air.

Caproate d'argent. Formule : $C_{12} H_{22} O_3$, Ag O. — Il est beaucoup moins soluble dans l'eau que le butyrate. On ne l'obtient point cristallisé. Il se prépare par voie de double décomposition.

Caproate d'oxide d'éthyle. Formule : $C_{12} H_{22} O_3$, $C_4 H_{10}$ O. — L'éther caproïque s'obtient de la même façon que l'éther butyrique, auquel il ressemble beaucoup. Il a une saveur plus forte, et son odeur rappelle un peu celle du beurre; il bout à 120°.

La partie peu soluble du résidu salin, dont il a été question plus haut, renferme également deux acides gras combinés avec la baryte : l'un est l'*acide caprique* de Chevreul, l'autre est appelé par Lerch *acide caprylique*. Leur séparation n'offre pas de grandes difficultés.

Caprylate de baryte. Formule : $C_{16} H_{30} O_3$, BaO. — Il est contenu dans les eaux-mères d'où le caprate de baryte a cristallisé par refroidissement.

Il cristallise par le refroidissement d'une solution chaude, sous forme d'écailles micacées. Par une évaporation lente, spontanée, il cristallise en petits grains blancs, ayant l'aspect d'un sel calcaire. Il est très peu soluble dans l'eau; il est inaltérable à l'air; il ne renferme pas d'eau de cristallisation. Les dissolutions se décomposent par une exposition prolongée à l'air.

Caprylate de plomb. Formule : $C_{16} H_{30} O_3$, Pb O. — Ce sel s'obtient à l'état de précipité blanc, très peu soluble, lorsqu'on traite le nitrate de plomb par une solution de caprylate de baryte. Il est inaltérable à l'air, et fond au-dessous de 100°.

Caprylate d'argent. Formule : $C_{16} H_{30} O_3$, Ag O. — Il se présente sous la forme d'un précipité blanc, presque insoluble, qui s'obtient en traitant le nitrate d'argent par un caprylate soluble.

Digitized by Google

Acide caprique.

Caprate de baryte. Formule : $C_{20} H_{38} O_3$, $Ba O$. — Il cristallise par le refroidissement sous forme d'aiguilles ou de petites écailles brillantes. Par l'évaporation spontanée de la dissolution, il cristallise également en petites écailles qui, en se réunissant, prennent un aspect dendritique. C'est en quoi le caprate se distingue du caprylate de baryte. Il est très peu soluble dans l'eau. Desséché à l'air, ou à 100°, il reste inaltérable.

Il ne contient pas d'eau de cristallisation. La dissolution aqueuse ne se décompose pas par une exposition prolongée au contact de l'air.

Acide vaccinique.

L'acide vaccinique se trouve dans les cristaux glandulaires du vaccinate de baryte mentionné plus haut. Son existence dans les produits de la saponification du beurre n'est pas constante : ainsi le beurre de l'été de 1842, de même que celui de l'hiver suivant, ne contenait que de l'acide vaccinique à la place des acides caproïque et butyrique, tandis que le beurre de l'été de 1843 n'en contenait plus de traces.

Dans l'été de 1842, il régnait en Bohême une grande sécheresse qui, brûlant les prairies, avait occasionné une pénurie de fourrages. Les vaches ne pouvaient point paître dans les champs ; renfermées dans les étables, elles étaient nourries avec de la paille. Peut-être ces circonstances pourraient-elles servir à expliquer la présence de l'acide vaccinique dans le beurre de cet été.

Le vaccinate de baryte renferme de l'eau de cristallisation ; il s'effleurit à l'air et exhale une forte odeur de beurre, tandis que le caproate et le butyrate de baryte purs sont presque inodores et ne s'effleurissent pas. Le vaccinate de baryte offre le même degré de solubilité dans l'eau que le butyrate. La solution saturée coule comme de l'huile ; par l'évaporation, elle reproduit les cristaux du vaccinate, qui perdent à

Digitized by Google

la longue leur odeur au contact de l'air. En redissolvant ces cristaux et en faisant de nouveau cristalliser le sel, on n'obtient plus du vaccinate, mais du caproate et du butyrate. Cette transformation a également lieu lorsqu'on laisse la solution de vaccinate longtemps exposée à l'air, ou qu'on la soumet à l'ébullition ; il ne se dégage point de vapeurs acides et la liqueur reste parfaitement neutre. C'est que l'acide vaccinique sature exactement autant de baryte que les deux acides qui en proviennent. Les acides caproïque et butyrique prennent aussi naissance lorsqu'on décompose le vaccinate de baryte par l'acide sulfurique, et que l'on sature l'acide distillé par la baryte. En traitant une solution de vaccinate de baryte par le nitrate d'argent, on obtient un précipité blanc, caséiforme, qui se réduit en peu de temps, et exhale une forte odeur d'acide butyrique.

D'après ces expériences, il est évident que l'acide vaccinique se transforme facilement en acides caproïque et butyrique sous l'influence de substances oxidantes. Comme pendant cette transformation il ne se sépare aucune matière, il faut admettre que l'acide vaccinique contient la totalité des atomes de carbone des acides caproïque et butyrique.

ACIDE CAMPHORIQUE.

Combinaison de l'acide camphorique avec l'acide sulfurique. —Ph. Walter a publié de nouvelles expériences sur la combinaison de l'acide sulfurique et de l'acide camphorique anhydres.

La préparation de cette combinaison, dit-il, est longue et pénible, à cause des nombreuses cristallisations qu'il faut lui faire subir pour l'obtenir pure et incolore. Il est indifférent d'employer l'acide sulfurique ordinaire, l'acide sulfurique de Nordhausen ou l'acide sulfurique anhydre ; le produit principal qui résulte de l'action de ces différentes variétés de l'acide sulfurique sur l'acide camphorique, est toujours de l'acide sulfocamphorique : cependant l'acide sulfurique ordinaire est préférable, parce que l'acide sulfurique

Digitized by Google

de Nordhausen et l'acide sulfurique anhydre donnent en outre naissance en bien plus grande quantité à des produits d'altération qui rendent la purification de l'acide sulfocamphorique plus difficile.

Si l'on introduit par petites portions, dans une capsule en platine qu'on remplit à moitié d'acide sulfurique, de l'acide camphorique anhydre réduit en poudre très fine, et qu'on remue continuellement, l'acide camphorique se dissout, et la dissolution reste parfaitement limpide. Il est convenable de laisser l'acide sulfurique en grand excès.

Si l'on fait usage d'acide sulfurique de Nordhausen ou d'acide sulfurique anhydre, on remarque un dégagement d'acide sulfureux, peut-être seulement parce que les variétés précitées de l'acide sulfurique en sont rarement exemptes. La dissolution n'est pas non plus incolore, si l'on se sert de ces acides, mais est colorée en jaune paille avec le premier, et en brun avec le second, coloration qui gagne en intensité dans la suite de l'opération.

Si l'on étend ce mélange des deux acides de beaucoup d'eau, l'acide camphorique anhydre, étant peu soluble dans l'eau, se précipite en entier, ce qui prouve que c'est une simple dissolution d'acide camphorique anhydre dans l'acide sulfurique, et montre en même temps que l'acide sulfurique n'a encore exercé aucune réaction.

Mais si l'on vient à chauffer ce mélange avec précaution, on remarque qu'entre 45 à 50° centigrades, la surface commence à se couvrir de bulles, et à 65° un dégagement rapide et considérable de gaz se manifeste; ce dégagement devient si tumultueux, qu'on est obligé d'ôter de temps en temps la capsule de dessus le bain-marie, pour éviter que le mélange ne déborde.

Ce gaz est incolore; enflammé, il brûle avec une flamme bleue particulière à l'oxide de carbone.

Pour continuer la préparation, on chauffe encore le mélange au bain-marie, en remuant continuellement pour faciliter le dégagement de l'oxide de carbone, ce qui n'arrive d'une manière à peu près complète qu'au bout d'une heure;

Digitized by

le liquide a pris alors une teinte brune. On l'étend de beaucoup d'eau, en le versant dans une capsule remplie d'eau. Cette dissolution aqueuse présente le plus souvent une coloration verte, quelquefois brune. Il faut l'abandonner au repos, au moins pendant 24 heures, ou mieux pendant quelques jours; l'acide camphorique anhydre non attaqué se dépose, en même temps qu'une matière verte, produit de décomposition qui colorait en vert la dissolution aqueuse. On sépare ces corps par le filtre, et on porte le liquide filtré dans le vide, au-dessus d'une capsule remplie d'acide sulfurique concentré. Au bout de quelque temps, d'un ou de deux jours, si on a soin de changer l'acide sulfurique devenu trop aqueux, on remarque un dépôt de cristaux qui ont quelquefois quelques millimètres de longueur, et sont souvent colorés en vert, de sorte qu'on croirait avoir affaire à un sel de cuivre. Cette coloration est due à ce produit de décomposition vert, qui n'a pas eu le temps de se précipiter complétement avant qu'on ait mis la dissolution dans le vide.

On jette ces cristaux dans un entonnoir, dont le fond est rempli d'amiante ou de verre grossièrement concassé, pour les faire égoutter; ensuite on les place sur quelques feuilles de papier à filtrer, qu'on renouvelle jusqu'à ce qu'elles ne s'imbibent plus. On les écrase ensuite pour exprimer l'acide sulfurique dont ils sont imprégnés; enfin on les dissout dans l'alcool très concentré, et on les abandonne à l'évaporation spontanée.

Les cristaux provenant de la dissolution alcoolique sont exprimés de nouveau entre des doubles de papier joseph, redissous dans l'alcool, et ces opérations renouvelées jusqu'à ce que l'on obtienne des cristaux à peu près incolores; on les dissout alors dans l'eau, on filtre la dissolution acide pour la débarrasser de quelques fibres de papier, et on évapore au bain-marie jusqu'à cristallisation; on laisse égoutter les cristaux, et on les dessèche à l'air, en les plaçant sur du papier à filtre.

Digitized by Google

L'acide sulfocamphorique, placé dans le vide, au-dessus d'une capsule remplie d'acide sulfurique concentré, perd 2 équivalents d'eau; il perd en même temps sa texture cristalline.

On ne peut pas le débarrasser par la chaleur de l'équivalent d'eau qui lui reste. L'acide à 3 équivalents perd bien, par la chaleur, 2 équivalents d'eau, mais retient jusqu'à décomposition son troisième équivalent, qu'il ne perd que lorsqu'on le combine aux bases.

L'acide sulfocamphorique, à 3 équivalents d'eau, cristallise en prismes à 6 pans; il est incolore; sa saveur est très acide et agace les dents; il est extrêmement soluble dans l'eau. Si l'on jette de petites lames de cristaux sur l'eau, elles se dissolvent presque instantanément avec un mouvement giratoire très prononcé. Chauffé sur une lame de platine, il perd son eau de cristallisation, fond et se colore en rouge; chauffé davantage, il noircit, se décompose complétement en dégageant d'abondantes vapeurs blanches, et disparaît sans laisser aucun résidu.

Le point de fusion de l'acide sulfocamphorique se trouve entre 160 et 165°, mais il est suivi d'une décomposition complète. L'acide azotique le dissout à froid, mais lentement; bouillant, il le dissout promptement sans l'attaquer et sans répandre des vapeurs rutilantes. L'acide nitreux nitrique le dissout à froid; l'acide chlorhydrique le dissout peu à froid; il en prend un peu plus à chaud.

Si l'on fait passer un courant de chlore dans une dissolution aqueuse d'acide sulfocamphorique, il se produit un corps oléagineux, visqueux, qui gagne le fond du vase. Ce corps n'est plus soluble dans l'eau; enflammé, il brûle avec une flamme verte, qui dénote la présence du chlore. Cette réaction mérite un examen approfondi. Le brome l'attaque avec dégagement de vapeurs blanches d'acide bromhydrique, et le change en un corps contenant du brome et plus pesant que l'eau; broyé avec l'iode, il n'est point attaqué.

Digitized by Google

Sulfocamphorate de potasse. — Si l'on essaie de préparer ce sel en saturant une dissolution aqueuse d'acide sulfocamphorique par une dissolution aqueuse de potasse caustique et en abandonnant la dissolution à l'évaporation spontanée, on remarque que le haut du vase présente une cristallisation en forme de choux-fleurs, tandis que le fond présente une cristallisation en aiguilles. Ce fait démontre que le sel neutre formé se décompose en sel acide et en sel basique. En effet, le sel cristallisé en choux-fleurs rougit le papier de tournesol; le sel qui tapisse le fond du vase brunit le papier de curcuma. Quelques analyses exécutées sur ces deux espèces de sels ont confirmé cette opinion.

Pour préparer le sel neutre, on dissout l'acide sulfocamphorique dans l'alcool absolu ou très concentré, et l'on sature cette dissolution alcoolique par une dissolution alcoolique de potasse caustique. Au moment où l'on approche du point de saturation, le sulfocamphorate se précipite en aiguilles fines et se prend en masse. On le jette sur un filtre, et on le lave avec un peu d'alcool, si l'on a dépassé le point de saturation, pour le débarrasser de l'excès de potasse caustique; on l'exprime dans du papier à filtrer, on le dessèche à l'air, et on achève la dessiccation dans le vide.

Ce sel est incolore; il cristallise en aiguilles très fines; sa saveur est très piquante et produit une sensation de froid qui a, du reste, quelque analogie avec la saveur du sulfate de magnésie. Sa réaction est neutre; il est très soluble dans l'eau, et s'y dissout rapidement avec un mouvement pareil à celui que produit l'acide sulfocamphorique projeté sur l'eau. Il est peu soluble dans l'alcool ordinaire, moins encore dans l'alcool absolu, et se dissout à peine dans l'éther.

Sulfocamphorate d'ammoniaque. — $C_9 H_{14} O_3, S O_2 + N_2 H_6 + H_4 O_2$. — Ce sel se prépare en sursaturant une dissolution concentrée d'acide sulfocamphorique par l'ammoniaque. Si on évapore cette dissolution saline dans le vide, la presque totalité de l'ammoniaque s'en va; il faut donc l'abandonner à l'évaporation spontanée; mais, même par ce moyen, il

Digitized by Google

est difficile d'obtenir un sel d'une composition constante. Il n'existe qu'une faible affinité entre l'acide sulfocamphorique et l'ammoniaque.

Le sulfocamphorate d'ammoniaque cristallise avec 2 équivalents d'eau; il se présente sous la forme de cristaux groupés en étoiles; sa saveur est âcre et piquante; il est très soluble dans l'eau, un peu soluble dans l'alcool; il rougit le papier de tournesol.

Sulfocamphorate de baryte.—Pour préparer ce sel, il faut saturer une dissolution aqueuse d'acide sulfocamphorique avec du carbonate de baryte; on peut aider la réaction en chauffant le tout. En évaporant la dissolution saline, soit au bain-marie, soit dans le vide, soit spontanément, on obtient du sulfocamphorate de baryte, sous l'aspect d'une masse gommeuse incolore, ou très légèrement colorée en jaune; sa saveur est désagréable, à la fois très salée et un peu douce; il rougit le papier de tournesol assez légèrement; il est très soluble dans l'eau, et se dissout peu dans l'alcool; brûlé sur une lame de platine, il s'enflamme et donne pour résidu une masse blanche verdâtre qui, traitée par l'acide azotique affaibli, dégage de l'acide sulfhydrique, et laisse un corps blanc insoluble dans les acides. C'est donc un mélange de sulfate de baryte et de sulfure de baryum.

Sulfocamphorate de plomb.—Il se prépare par les mêmes procédés que le précédent. Comme lui, il ne cristallise pas, et existe seulement à l'état amorphe; réduit en poudre, il est incolore; sa saveur est sucrée comme celle de tous les sels de plomb solubles; il est soluble dans l'eau, insoluble dans l'alcool; il rougit le papier de tournesol. Brûlé sur une lame de platine, il s'enflamme et laisse un résidu de protoxide de plomb.

Sulfocamphorate d'argent.—En saturant une dissolution d'acide sulfocamphorique dans l'eau par l'oxide d'argent, on obtient une dissolution de sulfocamphorate d'argent incolore; cette dissolution, évaporée au bain-marie, dépose le sel en croûtes cristallines; mais souvent elle jaunit pendant l'évaporation, et le sel qui se dépose prend aussi une légère

Digitized by

teinte jaune. Si l'on effectue l'évaporation dans le vide, le même phénomène se présente.

Ce sel est incolore ou légèrement coloré en jaune ; il est soluble dans l'eau, moins cependant que les autres sulfocamphorates, peu soluble dans l'alcool à froid, un peu plus soluble à chaud ; sa saveur est très désagréable, et métallique au plus haut degré ; il rougit le papier de tournesol.

Sulfocamphorate de cuivre. — Une dissolution aqueuse d'acide sulfocamphorique saturée, soit par l'oxide de cuivre, soit par le carbonate de cuivre, prend une teinte verte, et fournit par l'évaporation spontanée des cristaux mamelonnés.

ACIDE SUCCINIQUE ET SES DÉRIVÉS.

Les succinates ont été soumis à un nouvel examen par Fehling. Voici l'extrait de son travail.

Succinate neutre de potasse. $2\,(C_4\,H_4\,O_3 + KO) + Aq$. — En saturant une solution d'acide succinique avec du carbonate de potasse pur, et en évaporant la liqueur neutre, on obtient des cristaux lamellaires rhomboïdaux, semblables à ceux du chlorate de potasse. Ce succinate est soluble dans l'eau et dans l'alcool concentré. Il est inaltérable à l'air.

Les eaux-mères contiennent un autre sel qui cristallise moins bien et qui attire l'humidité de l'air, sans être cependant déliquescent.

Succinate acide de potasse. $2\,C_4\,H_4\,O_3, KO + H_2\,O$. — Ce sel ne perd pas d'eau à 100°. On obtient des cristaux d'un autre sel :

$$4\,C_4\,H_4\,O_3, KO + 2\,H_2\,O + 3\,Aq$$

en faisant dissoudre le succinate neutre dans une quantité d'acide égale à celle contenue dans le sel neutre.

Succinate neutre de soude. $C_4\,H_4\,O_3, Na\,O + 6\,Aq$. — Ce sel cristallise aisément sous forme de prismes rhomboïdaux. Il s'effleurit très lentement, car dans l'espace de 24 heures il ne perd pas sensiblement de son poids à 15°.

Digitized by Google

Succinate acide de soude. $2\,C_4\,H_4\,O_3, K\,O + H_2\,O + 6\,Aq$. — Ce sel, préparé en traitant le sel neutre par l'acide libre, se présente sous forme de cristaux lamellaires à base rhomboïdale; il est efflorescent, et perd au contact de l'air 4,5 p. c. d'eau de cristallisation.

Succinate d'ammoniaque. $C_4\,H_4\,O_3, N_2\,H_8\,O$. — Les succinates de potasse et de soude s'obtiennent aisément en traitant leurs carbonates par l'acide succinique; il n'en est pas de même pour le succinate d'ammoniaque. Il est assez difficile d'obtenir ce sel parfaitement neutre. Par l'évaporation d'une solution neutre de succinate d'ammoniaque, il se produit un sel neutre et un mélange de sel neutre et de sel acide, surtout si l'on emploie un excès d'ammoniaque. On n'obtient pas non plus un sel parfaitement neutre en concentrant la solution sous une cloche dont l'atmosphère est mélangée d'ammoniaque.

Fehling n'a pas réussi à préparer un succinate double de soude et de potasse, ni un succinate double de soude et d'ammoniaque. On n'obtient que des mélanges en proportions variables.

Succinate de baryte, $C_4\,H_4\,O_3, Ba\,O$. — Une solution aqueuse de chlorure de baryum n'est précipitée par le succinate de soude qu'au bout de quelque temps. Le précipité qui se forme est granuleux, cristallin, et augmente par l'évaporation de la liqueur. Le succinate de baryte est peu soluble dans l'eau.

Succinate de chaux. — Le succinate neutre de soude ne précipite qu'au bout de quelque temps une solution assez concentrée de chlorure de calcium. Ce précipité se forme plus promptement à chaud qu'à froid : dans le premier cas, il présente un aspect cristallin ; dans le second cas, il est pulvérulent et sans apparence de cristallisation. Ces deux précipités, formés à des températures différentes, contiennent des quantités d'eau différentes.

$$a.\ C_4\,H_4\,O_3, Ca\,O + 3\,Aq$$

Digitized by

En mêlant ensemble des solutions concentrées de succinate de soude et de chlorure de calcium, on obtient un précipité qui cristallise en aiguilles. Ces cristaux augmentent de volume en proportion du temps qu'ils passent dans la liqueur.

$$b.\ C_4\ H_4\ O_3\ Ca\ O + Aq.$$

En mêlant à chaud une solution de succinate de soude avec une solution de chlorure de calcium, il se forme presque instantanément un précipité cristallin, sous forme d'aiguilles. Il ne perd à 100° que quelques traces d'eau.

Succinate acide de chaux. $2\ C_4\ H_4\ O_3,\ Ca\ O,\ H_2O + 2\ Aq.$ — Ce sel se produit avec une composition constante, lorsqu'on traite une solution d'acide succinique par du marbre pulvérisé. La température ne doit pas dépasser 50 à 60°; le sel se dépose par le refroidissement, sous forme de cristaux très longs. Il se forme toujours en même temps un peu de succinate neutre de chaux, bien qu'on ait employé assez d'acide pour convertir toute la chaux en succinate acide. Plus la température est élevée, plus la production du sel neutre est considérable. Ces deux sels peuvent être séparés par la voie mécanique.

Succinate de magnésie. — En neutralisant le carbonate de magnésie par une solution d'acide succinique, on obtient par l'évaporation et le refroidissement un sel cristallisé, soluble dans l'eau. Ce sel, qui est le succinate de magnésie, varie considérablement sous le rapport des proportions d'eau qu'il peut renfermer : il y a au moins trois sels différents.

$$a.\ C_4\ H_4\ O_3,\ Mg\ O + 4\ Aq.$$

Ce sel a cristallisé au bout de quelques jours de repos dans une solution assez concentrée de succinate de magnésie, sous forme de croûtes transparentes et fragiles.

$$b.\ 2\ (C_4\ H_4\ O_3\ Mg\ O) + 11\ Aq.$$

Ce sont les cristaux mamelonnés qui se forment au bout

Digitized by Google

de quelques jours dans une solution concentrée de succinate de magnésie.

$$c.\ 2\ (C_4 H_4 O_3, Mg\ O) + H_2 O + 11\ Aq.$$

Ce sel s'est séparé d'une solution assez concentrée de succinate de magnésie sous forme de cristaux, dont la forme primitive paraît être un rhomboèdre.

Succinate de peroxide de fer. — En précipitant une solution neutre de perchlorure de fer par le succinate de soude ou d'ammoniaque, on obtient un précipité très gélatineux et difficile à laver de succinate de peroxide de fer. Ce précipité contient une proportion de peroxide de fer qui peut varier de 40 à 50 p. c.

Acide succinique et oxide de chrome. — Selon Berlin, il se forme un succinate d'oxide de chrome lorsqu'on précipite le perchlorure (*bleu*) de chrome par le succinate de soude. Mais Fehling n'a pas réussi à obtenir ce sel; la modification de l'oxide de chrome contenue dans le perchlorure vert ne paraît pas pouvoir se combiner avec l'acide succinique.

Succinates de plomb. — Succinate neutre de plomb : $C_4 H_4 O_3 Pb O$. — L'oxide de plomb peut se combiner en différentes proportions avec l'acide succinique. Cet acide précipite l'acétate de plomb à froid; mais il ne précipite pas le nitrate. Les succinates neutres alcalins précipitent immédiatement les sels de plomb à froid; mais à chaud ils ne les précipitent qu'au bout de quelque temps. Dans le dernier cas le précipité a le plus souvent une apparence cristalline.

Succinate de plomb basique. — L'oxide de plomb a une grande tendance à former des sels basiques, dont la plupart offrent une composition constante : cependant il y en a aussi dans lesquels les proportions d'eau sont très variables.

Lorsqu'on verse goutte à goutte une solution bouillante d'acétate de plomb basique dans une solution également bouillante de succinate d'ammoniaque parfaitement neutre, on remarque qu'à chaque goutte qui tombe il se manifeste un trouble qui disparaît presque aussitôt; en continuant

ainsi, il arrive un moment où le précipité reste stable et ne disparaît plus. Or, si l'on a soin de s'arrêter au moment où le précipité stable se forme, on obtient une liqueur qui donne par le repos et à l'abri du contact de l'air des cristaux d'un succinate de plomb qu'on peut reproduire à volonté. Si l'on agite la liqueur, soit à froid, soit à chaud, le précipité se forme instantanément.

Fehling donne l'analyse de trois succinates de plomb différents, mais qu'il n'a point pu reproduire à volonté.

La matière poisseuse qui se forme en faisant bouillir le succinate de potasse avec l'acétate de plomb, se dissout en grande partie. La liqueur, décantée et conservée dans un vase de verre bien fermé, laisse déposer au bout de plusieurs mois des cristaux fragiles, de quelques lignes de longueur, dont la formule est :

$$C_8 H_{10} O_7, 3 Pb O.$$

Fehling a obtenu quelquefois de petits cristaux d'un sel de plomb basique qui, desséché sur l'acide sulfurique, a présenté la composition suivante :

$$C_8 H_8 O_6, 3 Pb O.$$

Enfin le sel $C_4 H_4 O_3$, 1 1/2 Pb O ou $C_8 H_6 O_5$, 3 Pb O (?) obtenu par précipitation était cristallin, et en général exempt d'eau ; de telle sorte que même à 220 ou 250°, température à laquelle il commençait à jaunir, il ne perdait pas sensiblement d'eau.

Succinate de plomb surbasique. $C_8 H_6 O_5$, 5 Pb O. — En traitant une solution de succinate d'ammoniaque par l'acétate de plomb, et en même temps par un peu d'ammoniaque, on obtient un sel blanc, insoluble dans l'eau.

Succinate d'argent. $C_4 H_4 O_3$, Ag O. — Le nitrate d'argent est précipité par les succinates alcalins neutres, aussi bien que par l'acide succinique libre ; il se produit un sel blanc qui, desséché à la température ordinaire, ne perd pas d'eau à 200°, tout en changeant de couleur. (Fehling.)

Succinate d'oxide d'éthyle. $C_4 H_4 O_3$, $C_4 H_5$ O. — Darcet

Digitized by Google

avait préparé ce produit en distillant, suivant le précepte de Thenard, un mélange d'acide succinique, d'alcool et d'acide chlorhydrique. Mais on l'obtient plus promptement et en plus grande quantité en portant à l'ébullition un mélange d'acide succinique et d'alcool à 95°, et en y faisant passer un courant de gaz chlorhydrique.

La purification du produit impur ainsi obtenu est presque aussi difficile et plus longue que la préparation elle-même. En le purifiant (comme l'a fait Darcet) par la distillation sur l'oxide de plomb, on en détruit une portion ; le lavage à l'eau occasionne également une perte considérable. Le meilleur moyen de purification consiste à chauffer cet éther légèrement dans un bain d'eau, afin de chasser tout l'éther chlorhydrique, puis à le traiter par le carbonate de soude, à le laver six à huit fois avec de l'eau distillée, enfin à le distiller et le à dessécher sur du chlorure de calcium. La portion qui passe à la distillation à 214° est recueillie à part.

Produit de décomposition de l'éther succinique. — Lorsqu'on met l'éther succinique desséché au moyen du chlorure de calcium en contact avec le potassium ou le sodium, il se décompose en oxidant le métal. Cette décomposition est plus prompte avec le potassium qu'avec le sodium ; il se dégage un gaz inflammable qui a tous les caractères de l'hydrogène. Si le potassium a été employé en quantité suffisante, il se produit par le refroidissement une matière tenace, d'un jaune foncé. En y ajoutant de l'eau et en chauffant rapidement jusqu'à l'ébullition, on obtient une liqueur jaune, limpide, sur laquelle nage une couche huileuse, d'un jaune clair. La liqueur se prend, par le refroidissement, en une bouillie molle jaune, qui laisse sur le filtre une matière cristalline ; le liquide jaune qui passe présente une réaction alcaline, et contient du succinate de potasse. En purifiant la substance cristalline par des cristallisations répétées dans l'alcool bouillant, on l'obtient blanche et veloutée. Ce produit se forme en quantité moins considérable, si l'on emploie, au lieu de potassium, du sodium, qui exige une certaine élévation de température.

Cette substance présente des propriétés analogues à celles des composés d'oxide d'éthyle. Elle est très peu soluble dans l'alcool, plus soluble à chaud qu'à froid; l'éther la dissout en toutes proportions. Chauffée avec des alcalis fixes, elle se décompose en dégageant de l'alcool, et en donnant naissance à une solution jaune, semblable à celle qu'on obtient en traitant par l'eau la matière provenant de l'action du potassium sur l'éther succinique. Cette solution renferme du succinate de potasse; en y ajoutant de l'acide sulfurique et de l'alcool, et en évaporant la liqueur, on obtient des cristaux jaunes, offrant tous les caractères de l'acide succinique, et surtout l'odeur particulière que présente cet acide lorsqu'on le chauffe sur une lame de platine. Au reste l'identité de ces deux produits a été constatée par l'analyse élémentaire. La formule probable du produit cristallisé est:

$$C_8 H_6 O_5 + C_4 H_{10} O = C_{12} H_{16} O_6 = 2 (C_6 H_8 O_3.)$$

Ce produit forme avec l'ammoniaque un corps d'un jaune clair, cristallisé en aiguilles.

Succinate d'oxide de méthyle. $C_4 H_4 O_3 + C_2 H_6 O$. — Ce produit s'obtient en faisant réagir le gaz chlorhydrique sur une solution chaude d'acide succinique dans l'esprit de bois. Il fond à 20° et devient solide au-dessous de 16°. Il est à peine soluble dans l'eau; mais il est soluble dans l'alcool et l'éther; il bout à 198°; son poids spécifique, pris à 20°, est de 1,79. Le poids spécifique de la vapeur a été trouvé égal à 5,24; en prenant $C_4 H_4 O_3 + C_2 H_6 O$ pour deux volumes de vapeurs, on a 5,077.

Succinamide. $C_4 H_4 O_2$, *Ad.* — Ce composé s'obtient en faisant réagir une solution aqueuse d'ammoniaque sur l'éther succinique. En agitant souvent la liqueur, il se produit un dépôt blanc qui augmente au bout de quelques jours. Ce dépôt blanc est lavé à l'alcool, afin d'enlever des traces d'éther succinique, puis dissous dans l'eau bouillante, où il cristallise, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles. Ces cristaux, qui ne perdent plus d'eau à 100°, se dissolvent

Digitized by Google

dans 9 parties d'eau bouillante, et dans 220 parties d'eau à 15°. La succinamide est insoluble dans l'alcool absolu et dans l'éther.

La formation de ce corps par l'ammoniaque et l'éther succinique est tout-à-fait analogue à celle de l'oxamide par l'éther oxalique. Chauffée rapidement jusqu'à 300°, la succinamide fond et se colore un peu en brun. Lorsqu'on arrête la chaleur au moment où la matière est fondue, on voit, en la redissolvant dans l'eau, que la masse fondue contient la succinamide non altérée. Chauffée lentement jusqu'à 200°, et maintenue pendant quelque temps à cette température, elle dégage de l'ammoniaque en quantité considérable. A une température plus élevée, il se volatilise une substance blanche, et il reste un peu de charbon dans la cornue. Cette substance blanche est la bisuccinamide, qui présente quelquefois une réaction acide.

Bisuccinamide. $C_8 H_6 O_4 + Ad$. — Ce composé a été découvert par Darcet. Ce chimiste l'a obtenu en chauffant l'acide succinique anhydre dans le gaz ammoniac sec. Mais le procédé de préparation le plus simple consiste à neutraliser une solution d'acide succinique par l'ammoniaque, à évaporer la matière à siccité, et à la soumettre à la sublimation. Il se dégage d'abord de l'eau et de l'ammoniaque; la bisuccinamide et un peu d'acide succinique se subliment ensuite. On enlève ce dernier par cristallisation. La bisuccinamide fond à 210°.

La formation de la bisuccinamide avec le succinate acide d'ammoniaque s'explique par une élimination d'eau :

$$2\,C_4 H_4 O_3, N_2 H_6 = C_8 H_6 O_4, N_2 H_4 + 2\,H_2 O,$$

Au point de vue de sa formation, la bisuccinamide se rapproche de l'acide oxamique de Balard. Cet acide provient de l'oxalate acide d'ammoniaque, et sa formation se distingue de celle de la bisuccinamide, en ce qu'il ne se sépare pas d'eau des éléments de l'acide :

$$2\,(C_2 O_3, H_2 O), N_2 H_6 = C_4 H_4 O_6, N_2 H_4 + 2\,H_2 O.$$

$C_4 H_6 O_6 N_2$ est l'acide oxamique de Balard; cet acide se combine avec les bases, propriété que ne partage pas la bisuccinamide. Cependant l'oxide de plomb se dissout en grande quantité dans une solution aqueuse de bisuccinamide, et en évaporant la liqueur dans le vide on obtient une matière tenace sans apparence de cristallisation. Cette matière desséchée fond au-dessous de 100° sans rien perdre de son poids; ainsi fondue, elle est transparente, attire fortement l'humidité de l'air et se dissout facilement dans l'eau, d'où elle est précipitée par l'alcool. Ce précipité est un composé de bisuccinamide et d'oxide de plomb :

$$3\,(C_8 H_{10} O_4 N_2 + H_2 O) + 2\,Pb\,O.$$

La baryte paraît former une combinaison semblable avec la bisuccinamide.

Le carbonate de baryte et le carbonate de plomb ne se dissolvent qu'en très petite quantité dans une solution chaude de bisuccinamide. Cependant le carbonate de plomb y est plus soluble, surtout si l'on maintient pendant quelque temps la liqueur à la température de 100°. (Fehling.)

CORPS GRAS.

MARGARAMIDE.

L'action de l'ammoniaque sur les huiles et les corps gras concrets diffère de celle qu'exercent sur eux les autres alcalis, tels que la potasse et la soude. Dans l'action de l'ammoniaque, on distingue, outre les savons ammoniacaux proprement dits, une substance particulière qui y est toujours en proportion beaucoup plus forte.

Le savon ammoniacal s'obtient, suivant Boullay, soit en faisant passer un courant de gaz ammoniac à travers l'huile

Digitized by Google

d'olive ou la graisse, soit en abandonnant ces corps avec de l'alcool ammoniacal ou de l'ammoniaque liquide. Sa réaction est alcaline, mais cette propriété se perd quand on l'expose à une température de 30° ; la matière donne alors des signes d'acidité. Traité par l'eau bouillante, le savon ammoniacal s'y délaie sans se dissoudre ; par le refroidissement, la plus grande partie se fige à la surface, tandis que la liqueur retient en dissolution de la glycérine, de la matière colorante et un sursel ammoniacal acide qui précipite par l'acétate de plomb et le nitrate d'argent.

La partie figée, dissoute dans l'alcool bouillant, laisse déposer une substance blanche, cristalline et parfaitement neutre, à laquelle Boullay donne le nom de margaramide. L'eau-mère alcoolique retient en dissolution une petite quantité d'acide margarique et oléique. Purifiée par plusieurs cristallisations successives, fondue et desséchée au bain-marie, la margaramide renferme $C_{34} H_{70} N_2 O_2$; elle se forme donc de la manière suivante par l'acide margarique :

$$C_{34} H_{68} O_4 + N_2 H_6 = H_4 O_2 + C_{34} H_{70} N_2 O_2.$$

La margaramide est donc du margarate d'ammoniaque, moins 1 équivalent d'eau, et ressemble conséquemment, sous ce rapport, aux autres amides.

Elle est blanche, solide, inaltérable à l'air, parfaitement neutre, insoluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool et l'éther, surtout à chaud. Ces dissolutions en abandonnent une partie, par le refroidissement, sous forme d'aiguilles, de mamelons ou de plaques blanches translucides. Elle fond à environ 60°, et brûle avec une flamme fuligineuse.

Les dissolutions de potasse, de soude, de chaux, la décomposent, quand elles sont concentrées et bouillantes, en développant de l'ammoniaque et produisant du savon :

$$C_{34} H_{70} N_2 O_2 + (K O + H_2 O) = N_2 H_6 + C_{34} (H_{69} K) O_4.$$

Quant aux acides, ils n'agissent aussi sur elle qu'à un cer-

Digitized by Google

tain degré de concentration, et plus activement à chaud qu'à froid.

La plupart des huiles fixes et des graisses sont susceptibles d'éprouver le même genre de transformation par l'ammoniaque, telles sont les huiles d'amandes douces, de colza, de noix, de noisettes, de lin, de semences de pavot blanc et de ricin; cette dernière se distingue par la rapidité et la nature particulière de sa réaction.

HUILE DE LAURIER.

Marsson a examiné dernièrement la graisse solide qui se dépose en flocons cristallins par le refroidissement d'une décoction alcoolique et bouillante des baies de laurier.

Pour la préparer, on épuise ces baies avec de l'alcool bouillant, qu'on renouvelle tant qu'il dépose, par le refroidissement, une graisse jaune blanchâtre; on jette celle-ci sur un filtre, et on enlève l'eau-mère par des lavages avec de l'alcool froid.

Quand on soumet ensuite l'alcool à la distillation, le résidu se sépare en une liqueur aqueuse et en une huile grasse verte, qui contient encore de la graisse solide, dont l'extraction offre toutefois quelques difficultés.

On redissout la graisse jusqu'à saturation dans de l'alcool bouillant, qui la dépose par le refroidissement; on l'exprime, et on répète cette opération plusieurs fois, jusqu'à ce qu'elle soit incolore. On la fond ensuite au bain-marie, et on la filtre pour la séparer des flocons brun jaunâtre d'une résine qui l'accompagne dans la dissolution alcoolique, et qui se dépose avec la graisse par le refroidissement. Si la fusion ne suffit pas pour séparer cette résine entièrement, il faut avoir recours à de nouvelles cristallisations dans l'alcool, jusqu'à ce qu'on réussisse à l'éloigner.

Cette graisse, telle qu'elle se dépose dans l'alcool, forme une poudre cristalline légère et d'un blanc éclatant, composée de très petites aiguilles soyeuses groupées en étoiles.

Digitized by Google

Elle est un peu soluble dans l'alcool froid; mais elle se dissout en abondance dans l'alcool concentré et bouillant, et se dépose presque en entier par le refroidissement. Elle est très soluble dans l'éther, et s'en dépose par l'évaporation à l'état cristallisé, comme dans l'alcool. Elle fond entre 44 et 45°, et se solidifie, par le refroidissement, en une masse blanche amorphe et analogue à la stéarine. Par la saponification, elle se convertit en un nouvel acide gras et en glycérine qui se sépare.

Marsson appelle cette graisse *laurostéarine;* elle renferme $C_{27} H_{50} O_4$.

Acide laurostéarique. — On obtient cet acide quand on saponifie la laurostéarine par la potasse : on sépare le savon par du chlorure sodique, on le redissout dans l'eau, et on le décompose, à l'aide de la chaleur, par de l'acide tartrique : l'acide laurostéarique vient surnager à la surface et se prend en masse cristalline par le refroidissement. Pour l'obtenir pur, on n'a plus qu'à le fondre à plusieurs reprises avec de l'eau, avec laquelle on l'agite pour le débarrasser de l'eau-mère qu'il entraîne, et on le fait cristalliser. Le point de fusion en est situé entre 42 et 43°. Il se dissout aisément dans l'alcool concentré, mais il ne cristallise pas de cette dissolution, ni par le refroidissement ni par l'évaporation. Il se dissout également bien dans l'éther, et ne s'en dépose pas à l'état cristallin. Les dissolutions de cet acide rougissent le papier de tournesol.

La formule de l'acide libre est : $C_{24} H_{46} O_3, H_2 O$; et dans le sel d'argent, $H_2 O$ est remplacé par $Ag\ O$.

Le sel de soude ne cristallise distinctement ni dans l'eau ni dans l'alcool.

Le sel d'argent constitue un précipité blanc très volumineux, qui ne noircit pas à la lumière du soleil quand il est bien lavé.

Si l'on compare la composition de l'acide laurostéarique avec celle de la laurostéarine, on trouve l'équation suivante :

Digitized by Google

1 atome d'acide laurostéarique.	C_{24} H_{46} O_3.
1 atome de base.	C_3 H_4 O.
1 atome de laurostéarine. . .	C_{27} H_{50} O_4.

PAGE 257.

ACROLÉINE ET DÉRIVÉS.

On sait que, parmi les produits de la distillation sèche des huiles grasses, on obtient une matière volatile dont l'odeur est extrêmement forte et irritante, et qui rend ces distillations si pénibles; cette matière a été soumise par REDTENBACHER à un examen approfondi.

Acroléine. — Formule : C_6 H_8 O_2 (REDTENBACHER). — On obtient ce corps impur par la distillation des graisses. Pour le préparer à l'état de pureté, on mélange de la glycérine, convenablement desséchée, avec de l'acide phosphorique, et on distille le mélange dans un courant de gaz acide carbonique sec et pur. Le produit de la distillation se compose de trois couches : la couche inférieure est une huile pesante et épaisse; la couche du milieu est une liqueur aqueuse contenant un acide libre, et la couche supérieure est l'acroléine. On fait digérer le tout à une douce chaleur avec de la litharge dans un vase fermé et rempli de gaz acide carbonique; puis on distille, et l'on ne recueille que le produit qui passe avant que la liqueur ait atteint la température de 52°. On sèche le nouveau produit sur du chlorure de calcium fondu, et on le distille encore une fois, en ayant soin de remplacer l'air par de l'acide carbonique.

L'acroléine qu'on obtient de cette manière est un liquide huileux, limpide, qui jouit d'un grand pouvoir réfringent. La saveur en est excesssivement brûlante, et l'odeur irrite considérablement le nez et les yeux. Elle se dissout assez bien dans l'eau; privée d'air, elle prend rapidement une réaction acide. Quand on laisse tomber une goutte d'acroléine sur du papier de tournesol, elle se fige au bout de peu d'instants et le papier devient rouge.

Dans l'air et dans l'oxigène elle s'oxide très rapidement, et sépare ordinairement un corps blanc. En contact avec l'oxide d'argent, elle réduit ce dernier, et donne lieu en même temps à un sel argentique. L'acide sulfurique concentré la décompose immédiatement, dégage de l'acide sulfureux et précipite du charbon. Avec l'acide nitrique, et même avec l'hydrate de potasse, elle détone et donne lieu à une résine qui a une odeur agréable. L'acide chlorhydrique la dissout en toutes proportions : dans une expérience il s'est déposé un corps noir qu'on ne pouvait pulvériser que dans un mortier d'acier. Elle se dissout en toutes proportions dans l'éther. L'ammoniaque ne produit pas de précipité dans cette dissolution.

L'analyse de ce corps a présenté des difficultés extraordinaires que Redtenbacher a su vaincre avec beaucoup d'habileté.

Acide acrylique. — Formule : $C_6 H_8 O_4$ (Redtenbacher). — L'acroléine, sous l'influence de l'oxigène de l'air, s'oxide et se convertit en un acide qui offre une telle ressemblance avec l'acide acétique, tant sous le rapport de l'odeur que sous celui de la saveur et des propriétés chimiques, qu'on pourrait aisément confondre ces deux corps. La meilleure manière de se procurer l'acide acrylique consiste à ajouter de l'oxide d'argent à une dissolution d'acroléine dans l'eau, ou dans de l'eau contenant de l'acroléine en suspension, et à refroidir avec soin le vase à l'extérieur. La réaction engendre une si forte chaleur que l'on perdrait une quantité notable d'acroléine, si l'on ne refroidissait fortement par des moyens artificiels. Une partie de l'argent est réduite, et l'on obtient un sel argentique qui se sépare presque entièrement de la dissolution. On le traite ensuite par une quantité convenable d'eau bouillante, qui dissout le sel et le dépose, par le refroidissement, en petites masses mamelonnées; mais à cet état il n'est pas encore assez pur pour pouvoir être soumis à l'analyse. Il faut le décomposer par l'hydrogène sulfuré, saturer l'acide libre par du carbonate de soude, distiller le nouveau sel de soude avec de l'acide

Digitized by Google

sulfurique, et neutraliser l'acide qui passe à la distillation par de l'oxide d'argent. Le sel d'argent a conduit à la formule : AgO, $C_6 H_6 O_3$.

L'acide acrylique, à l'état concentré, est liquide et incolore ; il a une odeur acide analogue à un rôti mariné ; la saveur en est agréable et franchement acide ; il distille sans subir d'altération, et se comporte avec les bases presque identiquement comme l'acide acétique.

Le sel d'argent ne peut pas être distingué à la simple vue de l'acétate, et se rapproche du formiate d'argent, en ce que sa dissolution dépose de l'argent réduit quand on la porte à l'ébullition ; à l'état sec, il détone quand on le porte à une température plus élevée.

Le sel de soude est plus soluble que l'acétate, et forme moins facilement des cristaux distincts. On ne peut l'obtenir qu'en petits mamelons. L'acrylate de baryte donne une masse gommeuse par la dessiccation. Le sel de plomb produit des cristaux mamelonnés.

L'acide acrylique se convertit facilement en acide acétique. Quand on dissout le sel d'argent dans l'ammoniaque caustique, et qu'on sature ensuite l'ammoniaque par de l'acide nitrique, il se sépare de l'acétate d'argent.

La liqueur aqueuse qui passe à la distillation quand on soumet des graisses à la distillation sèche, contient de l'acide acrylique, ainsi que de l'acide acétique. Si on la sature par de la soude, elle dépose de petits cristaux d'acétate de soude, et l'acrylate reste en dissolution. Par l'évaporation, l'acétate cristallise le premier, mélangé avec un peu d'acrylate, et vers la fin on n'obtient que ce dernier.

Quand on décompose l'acroléine par l'hydrate de potasse, il se forme d'abord de l'acrylate, qui ensuite se décompose lui-même, et donne naissance à de l'acétate et à du formiate. Lorsqu'on distille de la glycérine avec de l'acide sulfurique ou un sulfoglycérate, on obtient constamment de l'acide acrylique mélangé avec les produits de la distillation.

Le nitrate d'argent produit, dans une dissolution d'acroléine, un précipité blanc caillebotté, et l'odeur de l'acroléine

Digitized by Google

disparaît. Le précipité noircit au bout de quelques instants et surtout quand on chauffe, et la liqueur renferme ensuite de l'acroléate argentique.

Quand on expose une dissolution d'acroléine dans l'eau à une absorption d'oxigène limitée, il s'en sépare un corps blanc indifférent, insoluble dans l'eau et dans tous les autres liquides, et la liqueur contient de l'acide acrolique.

L'analyse de ce corps blanc a conduit à la formule $C_{10} H_{14} O_4$, bien qu'on ait obtenu, en général, un assez grand excès d'hydrogène relativement à cette formule.

HUILES ESSENTIELLES.

Essence de camomille.

L'huile essentielle de camomille, remarquable par sa couleur d'un bleu foncé, n'a pas encore été l'objet d'études approfondies. On ignore si la couleur qui la caractérise lui est essentiellement inhérente, ou si elle appartient à une substance volatile qui s'y trouve dissoute; enfin on ne sait pas si cette huile est un mélange de plusieurs huiles, dont l'une serait colorée et les autres incolores. Comme on ne l'obtient qu'en très petite quantité, il est difficile de faire à cet égard des observations bien détaillées. Borntrager vient de communiquer les résultats de quelques expériences qu'il a faites sur l'huile de camomille pure.

Soumise à la distillation avec de l'eau, cette huile conserve sa couleur; les premières parties qui passent sont aussi bleues que les dernières. L'eau qui passe à la distillation est incolore; agitée avec l'éther, l'huile essentielle de camomille laisse après l'évaporation des traces d'une huile incolore, d'une odeur particulière. Elle est soluble dans

l'alcool et dans l'éther, en conservant sa couleur bleue caractéristique. Au-dessous du point de la glace fondante, elle s'épaissit et devient presque solide.

Cependant il est impossible d'en séparer du stéaroptène, bien que l'huile de camomille du commerce présente quelquefois, lorsqu'elle est épaisse, des lamelles de stéaroptène incolores.

Quatre analyses, faites avec l'huile de camomille laissée pendant 15 jours en contact avec du chlorure de calcium fondu, ont donné :

Carbone. . . .	79,85	79,81	79,56	78,26
Hydrogène. . .	10,60	10,69	10,83	
Oxigène. . . .	9,55	9,50	9,61	

Le résidu de la cornue est une matière brune résiniforme Le gaz provenant de cette huile est incolore.

Essences d'anis et d'estragon.

Cahours a observé que l'essence d'anis rougit au contact de l'acide sulfurique concentré, et fournit une masse épaisse qui, délayée dans l'eau, se décompose en séparant une matière blanche possédant exactement la même composition que l'essence, mais douée de propriétés toutes différentes. Cette matière a reçu le nom d'anisoïne.

L'essence d'estragon se comporte absolument de la même manière; l'anisoïne qu'on prépare avec elle ne diffère en aucune façon de celle qu'on obtient avec l'essence d'anis. Le mélange d'essence d'estragon et d'acide sulfurique s'échauffe et se colore en rouge brunâtre lorsqu'on y ajoute de l'eau, en séparant des flocons grisâtres aisés à purifier. Si l'on emploie pour cette réaction les dernières portions de la distillation de l'essence qui présentent la composition $C_{10} H_{12} O$, toute l'huile se convertit en anisoïne. L'essence brute, au contraire, laisse toujours une certaine quantité de matière huileuse qui ne subit pas cette transformation. (Gerhardt.)

Il paraît évident d'après cela que les essences d'anis et

Digitized by Google

d'estragon renferment le même principe oxigéné et ne diffèrent que par l'hydrogène carboné. Celui-ci doit se rencontrer en plus grande proportion dans l'essence d'estragon, de manière à la maintenir à l'état liquide, à une température où l'essence d'anis se prend déjà en cristaux; c'est aussi à la différence des hydrogènes carbonés contenus dans ces deux essences qu'elles doivent leur odeur caractéristique, qui d'ailleurs présente la plus grande analogie.

L'essence d'anis concrète mérite naturellement la préférence lorsqu'il s'agit de la préparation de l'anisoïne ou des produits nitriques, puisqu'elle ne renferme qu'une faible proportion d'hydrocarbure.

Lorsqu'on verse du bichlorure d'étain sur de l'essence d'anis, elle s'épaissit instantanément, et fournit une matière poisseuse et rouge, dans laquelle on aperçoit quelques aiguilles cristallines. Cette combinaison se détruit par l'eau, l'alcool, l'éther et l'esprit de bois. On la délaie dans l'eau qui en sépare l'anisoïne, et l'on dissout celle-ci dans l'éther bouillant.

Par l'évaporation spontanée, l'éther la dépose sous forme de cristaux mamelonés, tellement microscopiques d'ailleurs, qu'on n'en reconnaît la texture cristalline qu'à l'aide de la loupe. Ces cristaux brûlent sur une lame de platine sans laisser de résidu.

Lorsqu'on ajoute de l'alcool à la dissolution éthérée, l'anisoïne s'en précipite à l'état d'un magma blanc cailleboteux.

On peut aussi obtenir l'anisoïne au moyen du protochlorure d'antimoine. A cet effet, on dissout à chaud ce chlorure dans l'essence d'anis tant qu'elle en prend en se colorant en rouge. Ensuite on fait bouillir la masse avec beaucoup d'eau pendant quelques minutes; elle devient ainsi tout-à-fait blanche et il se forme un précipité au fond du ballon. On recueille ce dépôt sur un filtre, et, après l'avoir lavé, on l'exprime entre des doubles de papier joseph; il présente alors l'aspect d'une masse jaunâtre qui se laisse tirer en fils. On la délaie dans très peu d'éther, et l'on précipite la dissolution filtrée par de l'alcool faible.

L'anisoïne soumise à la distillation passe en grande partie en ne laissant qu'un léger résidu de charbon. Comme elle est beaucoup moins volatile que le badianol, il paraît que la molécule de ce corps se double ou se triple pour se transformer en anisoïne. (GERHARDT.)

Essence de sassafras.

L'huile du commerce, extraite du bois du *Laurus sassafras*, se présente sous la forme d'un liquide légèrement coloré en jaune, d'une saveur âcre et d'une odeur qui rappelle celle du fenouil. Sa densité est de 1,09 à la température de 10°; soumise à la distillation, elle commence à dégager des vapeurs vers 115° c. Le point d'ébullition s'élève ensuite rapidement à 228°, puis il reste stationnaire jusqu'à ce que la majeure partie du liquide ait disparu. Mais le produit est un mélange de deux huiles. Quand on soumet l'huile à l'action d'un froid intense (produit par un mélange de 12 p. de glace, 5 p. de sel marin et 5 p. de nitrate d'ammoniaque), on la voit d'abord s'opaliser, et en l'abandonnant à elle-même dans le mélange réfrigérant, on trouve, au bout de cinq ou six heures, le vase qui la renferme tapissé de cristaux volumineux, n'occupant pas moins de 12 cent. cube de volume, et d'une blancheur parfaite; on les comprime rapidement entre des doubles de papier buvard; on les fait fondre et cristalliser une seconde fois par le même moyen, et le produit est alors tout prêt pour l'analyse. (SAINT-EVRE.)

Les cristaux, analysés avec le plus grand soin, ont donné les résultats suivants :

C_{10}.	74,07
H_{10}.	6,17
O_2	19,76
	100,00

En versant avec les précautions ordinaires une quantité

Digitized by Google

convenable de brome sur l'essence de sassafras, il s'effectue une réaction assez violente; d'abondantes vapeurs d'acide hydrobromique se dégagent, et au moment où elles cessent, l'huile se solidifie tout-à-coup et se prend en une masse cristalline. Les cristaux correspondent à la formule :

$$C_{10} H_2 Br_8 O_2$$

dans laquelle 8 atomes de brome remplacent 8 atomes d'hydrogène de l'essence de sassafras cristallisée. (Saint-Evre.)

PAGE 355.

Essence de valériane.

D'après les expériences de Gerhardt, l'essence de valériane brute renferme, outre une huile oxigénée et un hydrogène carboné, trois autres principes qui ne sont qu'accessoires, et dont la quantité varie suivant l'âge de l'essence et suivant les circonstances où elle a été placée. Récente et rectifiée, elle est neutre, limpide et d'une odeur qui n'a rien de désagréable; mais le contact de l'air la résinifie et la rend fétide en raison de l'acide valérianique qu'il y développe progressivement. Une essence vieille est toujours acide et épaisse; le plus souvent on y rencontre également une matière camphrée, dont la formation est due à l'action de l'humidité sur l'hydrogène carboné. De là viennent aussi des variations fort grandes dans le point d'ébullition de l'essence.

Lorsqu'on fractionne les produits de la distillation de l'essence de valériane, et qu'on soumet les premières portions à l'action de la potasse fondante, dans une cornue tubulée, il passe une huile incolore dont l'odeur rappelle celle de l'essence de térébenthine : seulement elle est plus suave. Cette huile constitue un hydrogène carboné (le bornéène); en même temps il se développe de l'hydrogène, et la potasse retient l'huile oxigénée, après l'avoir transformée en acide valérianique. Souvent dans cette opération les parois de la cornue se recouvrent d'un sublimé incolore

Digitized by

et cristallin, ayant une odeur camphrée, mais ce produit ne s'obtient pas toujours, car il résulte d'une altération secondaire de l'hydrogène carboné.

Pour obtenir l'huile oxigénée à l'état de pureté, il faut maintenir pendant quelque temps à 200° les dernières portions de la distillation de l'essence de valériane, puis les refroidir dans de la glace; elles se prennent alors en masse. Deux ou trois rectifications suffisent pour les avoir pures. L'acide valérianique et la matière camphrée sont ordinairement entraînés par les premières portions, de sorte qu'on n'a pas besoin de laver le produit avec du carbonate de soude : seulement il faut avoir soin de distiller rapidement, ou, si l'on veut, dans un courant d'acide carbonique, autrement on a toujours un résidu de résine.

Valérol. Formule : $C_{12}H_{20}O_2$. (Gerhardt.) — C'est l'huile oxigénée de l'essence de valériane; ordinairement elle est limpide à la température ordinaire; mais une fois qu'elle a été refroidie à quelques degrés au-dessous de zéro, elle se conserve à l'état de prismes limpides et incolores jusqu'à + 20°; mais une plus forte chaleur liquéfie les cristaux, et alors ils conservent cet état jusqu'à ce qu'on les refroidisse de nouveau. Il paraît que le valérol éprouve dans ces circonstances un changement de structure moléculaire qui n'affecte pas la constitution chimique; car les cristaux, bien avant de se fondre, se ternissent et deviennent opaques sans pour cela ni changer de composition ni de propriétés.

Le valérol, à l'état pur, est neutre et n'a point l'odeur de la valériane; son odeur est faible et ressemble à celle du foin. Abandonné à l'air, il s'acidifie peu à peu, et prend alors cette odeur désagréable qui appartient à l'acide valérianique; en même temps il s'épaissit et se résinifie en partie.

Il est plus léger que l'eau, peu soluble dans ce liquide, fort soluble au contraire dans l'alcool, l'éther et les huiles essentielles.

Sa composition et ses propriétés chimiques le placent dans la même série que l'huile de pomme de terre et le va-

Digitized by Google

leraldéhyde ; en effet, sous l'influence de la potasse, il donne, comme ces deux substances, de l'acide valérianique.

L'acide sulfurique concentré dissout le valérol et le colore en rouge de sang ; l'eau ajoutée au mélange n'en sépare pas toute l'huile, mais une partie reste en dissolution, et combinée aux éléments de l'acide sulfurique. En saturant le liquide par du carbonate de plomb on obtient, outre le sulfate de plomb, un sel de plomb soluble, qui, par l'évaporation, prend l'aspect d'une gomme. Ce sulfovalérolate de plomb a la saveur à la fois douce et astringente des sels de ce métal, est précipité par l'acide sulfurique, et présente tous les caractères d'un sel vinique.

Le valérol absorbe beaucoup de gaz ammoniac, mais il ne paraît pas produire avec lui une combinaison cristallisée.

Traité par un excès de brome, le valérol prend une teinte brunâtre foncée, et s'épaissit au point de devenir poisseux ; à froid l'acide nitrique concentré n'agit presque pas sur lui ; mais si l'on chauffe légèrement, il se produit une résine jaune et plus légère que l'eau, en même temps que des vapeurs nitreuses se dégagent.

Le valérol est isomérique avec la métacétone de Frémy et avec l'oxide de mésityle de Kane.

La potasse liquide et bouillante n'altère pas sensiblement le valérol ; mais l'effet est très prompt lorsqu'on soumet ce corps à l'action de la potasse fondante ; chaque goutte de valérol se concrète alors en même temps qu'un dégagement d'hydrogène se manifeste. Ce sel de potasse produit est un mélange de valérate et de carbonate de potasse ; les acides minéraux en dégagent des vapeurs d'acide valérianique faciles à reconnaître à l'odeur.

Bornéène. Formule C_{10} H_{16}. (Gerhardt.) — Ce carbure tient ordinairement en dissolution des quantités fort variables d'une matière camphrée, qui se dépose sur les parois des flacons lorsque les couches supérieures du liquide viennent à se vaporiser. Dans les échantillons rectifiés, on peut reconnaître la présence de ce camphre en abandonnant

quelques gouttes sur un verre de montre. Il reste alors après qu'elle s'est évaporée une matière cristalline. On parvient cependant par plusieurs rectifications et en ne recueillant que les premières portions, à purifier complétement de camphre l'hydrogène carboné de l'essence de valériane; la potasse en fusion le prive de valérol.

La substance ainsi obtenue est plus légère que l'eau, incolore et volatile sans résidu; son odeur se rapproche beaucoup de celle de l'essence de térébenthine: seulement elle est plus suave. Son point d'ébullition est constant à 160° et à 760 millimètres de pression.

Le bornéène absorbe le gaz hydrochlorique, et produit ainsi une combinaison cristallisée. Traité par un excès de brome, il devient un peu moins fluide, et se colore en jaune en dégageant des vapeurs d'acide hydrobromique.

La potasse fondante ne l'attaque point; mais lorsqu'on l'abandonne pendant quelque temps sur une lessive de potasse, et qu'on distille ensuite le mélange, on obtient une matière camphrée, la même qui se trouve quelquefois formée dans l'essence. Quelquefois le liquide se transforme ainsi tout entier en camphre; d'autres fois la transformation est moins complète. L'emploi de l'alcool, dans cette transformation, favorise beaucoup la réaction; on en ajoute assez au mélange pour dissoudre l'huile essentielle; on abandonne pendant plusieurs jours; en y versant alors beaucoup d'eau, on voit le camphre se rendre à la surface sous forme de flocons; la matière camphrée, ainsi préparée, présente tous les caractères du camphre solide de Bornéo, récemment étudié par Pelouze.

L'acide nitrique ordinaire n'agit pas sur le bornéène; mais par l'échauffement, la réaction devient violente; l'acide nitrique fumant l'attaque violemment; toutefois l'action n'est pas aussi instantanée qu'avec l'essence de térébenthine; elle n'a lieu, à la température de 0°, qu'après une ou deux secondes de contact. Le mélange dégage beaucoup de vapeurs nitreuses, et devient jaune; lorsqu'on le sature ensuite avec du carbonate de soude, il brunit en dégageant l'odeur du

Digitized by Google

camphre des laurinées; en distillant le mélange, on peut obtenir une bonne portion de ce dernier : cependant il est à observer que le bornéène parfaitement pur ne fournit point celui-ci.

Martin et Pricked découvrirent, en 1839, une essence de camphre provenant, comme le camphre examiné plus tard par Pelouze, du *Dryobalanops camphora ;* nous l'avons décrit tome II, page 145. Suivant les observations de Gerhardt, cette huile ne serait pas un principe unique, mais constituerait un simple mélange de bornéène avec du camphre solide de Bornéo. (T. II, p. 148.)

Essence de bouleau.

L'essence de bouleau, dite *huile russe*, qu'on fabrique en Russie en grand en soumettant l'écorce blanche de bouleau à la distillation sèche, a été examinée par Sobrero. Elle a la consistance d'un goudron visqueux, et donne à la distillation une huile brune et fétide, en laissant un résidu noir et résineux.

Quand on soumet cette huile à une nouvelle distillation, le point d'ébullition s'élève constamment; le premier produit est jaune; il a une odeur analogue à celle de la térébenthine, et qui rappelle celle de la fumée de l'écorce; plus tard on obtient des huiles plus colorées, qui ont une odeur empyreumatique et qui sont moins fluides ; elle laisse un résidu résineux.

Sobrero a recueilli le produit obtenu à la température de 100°, et l'a divisé en quatre parties qu'il a analysées. Le premier quart contenait 1,05 p. c. d'oxigène et 87,50 p. c. de carbone, et le dernier 7,49 p. c. d'oxigène et 82,32 p. c. de carbone; ce qui prouvait évidemment que l'huile ainsi obtenue était un mélange d'une huile oxigénée et d'une huile non oxigénée.

Pour se procurer cette dernière, il a traité l'huile russe brute par une lessive de potasse caustique, pour en extraire l'acide libre et la résine, et l'a distillée ensuite à 100°. Le

produit de la distillation était encore jaunâtre; mais il a pu l'obtenir presque incolore en le traitant à plusieurs reprises par de l'eau de chaux, qui en séparait une matière floconneuse. Il a soumis l'huile ainsi purifiée à une distillation à 100° dans un courant d'acide carbonique, et n'a recueilli qu'une petite portion du produit, qu'il a distillée plusieurs fois de la même manière, jusqu'à ce qu'enfin il eût isolé l'huile non oxigénée.

Cette huile est incolore; elle a une odeur de térébenthine faible, agréable, et qui rappelle celle de la fumée d'écorce de bouleau. La pesanteur spécifique à 20° en est 0,847; le point d'ébullition constant est à 156°. La densité de sa vapeur est de 5,28 d'après l'expérience. Quand on la refroidit à —17°, elle se trouble et dépose des flocons blancs; elle jaunit à l'air, en absorbant une quantité considérable d'oxigène; mais la quantité d'acide carbonique qui se forme est très inférieure à celle qui correspond à l'oxigène absorbé; elle finit par se résinifier. Elle est peu soluble dans l'eau; l'alcool et l'éther la dissolvent facilement; elle absorbe le gaz acide chlorhydrique et noircit, mais elle ne donne pas lieu à une combinaison analogue au camphre.

Comme l'essence de térébenthine, elle renferme $C_{10} H_{16}$.

Essence de tonka ou coumarine.

Voici l'extrait d'un travail publié récemment par Delalande sur la coumarine ou essence de tonka.

Pour préparer la coumarine, on épuise les fèves de tonka pilées avec de l'alcool de 0,833°. On sépare ensuite l'alcool par la distillation, de manière à obtenir un résidu sirupeux qui cristallise par le refroidissement en petits prismes jaunâtres, qu'on purifie par plusieurs cristallisations, jusqu'à ce qu'ils deviennent incolores.

Les cristaux, d'après de la Provostaye, appartiennent au système rhomboïdal, et forment des prismes rectangulaires droits; ils sont durs et craquent sous la dent; l'odeur en est agréable et aromatique, la saveur brûlante comme celle des

essences en général. Ils fondent à 50°, entrent en ébullition à 270° et distillent sans altération ; leur vapeur irrite beaucoup le cerveau. Ils sont à peine solubles dans l'eau froide ; mais l'eau bouillante les dissout mieux, et les dépose par le refroidissement en aiguilles blanches, brillantes et très déliées. Ils sont très solubles dans l'alcool.

L'acide sulfurique concentré les carbonise ; les acides étendus les dissolvent à l'aide de l'ébullition sans les altérer. Ils produisent une combinaison particulière avec l'acide nitrique très concentré. L'acide nitrique ordinaire les convertit en acide nitropicrique.

La dissolution de la coumarine ne produit de précipité avec aucun sel métallique. Toutefois, la coumarine se combine avec le chlorure d'antimoine.

D'après les analyses de Delalande, la coumarine se compose de :

$$C_{18}\ H_{14}\ O_4.$$

Acide coumarique. Formule : $C_{18}\ H_{14}\ O_5,\ H_2\ O$. — Quand on fait bouillir la coumarine avec une lessive de potasse concentrée, il se dégage de l'hydrogène, et l'on obtient un acide particulier qui se combine avec la potasse. L'oxigène de l'air ne prend aucune part dans cette réaction. L'addition d'acides plus forts précipite cet acide de sa dissolution, sous la forme de lames brillantes et transparentes, qu'on purifie par de nouvelles cristallisations dans l'eau bouillante. Il a une saveur amère, rougit le tournesol, et répand, quand on le chauffe, des vapeurs fétides qui ont quelque analogie avec celle de l'acide benzoïque ; il ne peut pas être sublimé sans se décomposer ; il produit, dans ce cas, un corps huileux et acide, et laisse un résidu.

Quand on projette la coumarine sur de l'hydrate de potasse en fusion, il y a dégagement de gaz hydrogène, et formation d'acide salicylique et d'acide carbonique qui se combinent avec l'alcali.

Lorsqu'on jette la coumarine par petites portions dans de

l'acide nitrique fumant et froid, elle se dissout immédiatement sans production de gaz, mais la température s'élève. Quand on étend ensuite l'acide de beaucoup d'eau, on obtient des flocons blancs de neige, qu'on fait cristalliser dans l'alcool bouillant; celui-ci les dépose par le refroidissement en aiguilles soyeuses. Ce corps se sublime sans altération, pourvu qu'on n'en échauffe que de petites portions à la fois; il n'est pas acide, mais il se dissout dans une lessive de potasse froide et lui communique une couleur rouge; les acides le précipitent inaltéré de cette dissolution. La potasse caustique, concentrée et bouillante, en dégage de l'ammoniaque; la liqueur devient d'un bleu foncé, et les acides y produisent un précipité couleur de kermès.

L'analyse a donné pour ce corps la formule : C_{18} H_{12} N_2 O_8.

La coumarine se dissout à l'aide de la chaleur dans une dissolution de chlorure d'antimoine dans l'acide chlorhydrique, en dégageant une infinité de petites bulles de gaz dont la nature n'a pas été déterminée. La dissolution dépose par le refroidissement des cristaux d'un jaune citron, qui se décomposent au contact de l'eau en oxide d'antimoine et en coumarine.

Cette combinaison paraît renfermer :

$$C_{18}\ H_{14}\ O_4,\ Sb_2\ Cl_6.$$

Essence d'assa-fœtida.

Elle a été soumise à l'analyse par Stenhouse. 16 onces d'assa-fœtida lui ont donné 1 gros d'essence. Elle a une couleur jaunâtre, une odeur fort nauséabonde, et une saveur douce au premier moment et ensuite mordicante. Sa pesanteur spécifique est de 0,942 à 15°.

Exposée à l'air, elle se résinifie promptement. Elle entre en ébullition à 163°, mais la température continue à monter jusqu'à 190.

	Point d'ébullition à 163°,	à 176°,	à 190°.
Carbone.	66,16	62,54	58,42
Hydrogène	9,83	9,45	9,12
Soufre	29,98	20,12	16,88
Oxigène.	1,03	7,89	15,58

Ces résultats indiquent que l'essence d'assa-fœtida est un mélange d'au moins deux corps. Elle ne se combine pas avec l'ammoniaque, comme le fait l'essence de moutarde.

Essence de raifort.

On obtient l'huile essentielle du raifort en distillant cette racine avec 2/3 de son poids d'eau. Il faut opérer dans une cornue en verre, car l'huile attaque le cuivre et l'étain des alambics.

100 livres de raifort donnent environ 5 à 7 drachmes d'huile brute; on rectifie celle-ci par une nouvelle distillation, et on la dessèche sur du chlorure de calcium.

Ainsi obtenue, elle est limpide et possède tous les caractères de l'huile essentielle de moutarde. Comme celle-ci, elle se combine avec le gaz ammoniac.

L'huile essentielle de raifort a donné à l'analyse des nombres qui s'accordent avec la formule $C_8 H_{10} N_2 S_2$; la combinaison ammoniacale s'est trouvée contenir $C_8 H_{16} N_4 S_2$. Il y a donc identité chimique entre l'huile essentielle de raifort et celle de moutarde. (Hubatka.)

Le raifort renferme cette huile toute formée, car, en le coupant ou en le broyant, on observe immédiatement l'odeur caractéristique de celle-ci; d'ailleurs le raifort renferme beaucoup d'eau et ne contient pas d'huile grasse; de sorte que s'il arrivait que des substances semblables à celles qu'on trouve dans la moutarde noire se formassent dans cette racine, elles pourraient éprouver immédiatement la transformation en huile essentielle.

MATIÈRES COLORANTES.

PAGE 406.

Curcumine.

La méthode la plus simple pour extraire la curcumine consiste, suivant Vogel jeune, à faire bouillir la racine pulvérisée avec une dissolution aqueuse d'hydrate de potasse, à filtrer et à précipiter la curcumine par un acide qui sature l'alcali.

On peut aussi extraire d'abord la gomme et les matières extractives en faisant bouillir dans l'eau la racine de curcuma, traiter le résidu par de l'alcool bouillant à 80 p. 100°, distiller l'alcool, sécher le résidu et extraire la curcumine avec de l'éther; on distille ensuite la dissolution éthérée jusqu'à siccité. La curcumine fournie par cette opération est encore souillée par une huile volatile qui lui communique de l'odeur. Pour l'en séparer, on redissout la curcumine dans l'alcool et l'on précipite par une dissolution alcoolique d'acétate de plomb; on obtient ainsi une poudre jaune, composée de curcumine et d'oxide de plomb, qu'on lave avec de l'alcool et qu'on décompose dans l'eau par l'hydrogène sulfuré; on jette le tout sur un filtre, on exprime la masse, on la sèche, et on la traite par l'éther qui dissout la curcumine et laisse le sulfure de plomb. Après l'évaporation de l'éther, la curcumine reste à l'état d'une masse amorphe, incolore, transparente et d'une couleur de cannelle. On n'a pas pu l'obtenir à l'état cristallisé.

Elle fond à 40°; elle brûle avec une flamme claire et fuligineuse, et laisse un résidu de charbon qui se consume sans laisser de cendres.

Digitized by Google

La distillation sèche la décompose. La lumière solaire en fait pâlir la couleur et la rend enfin d'un jaune pâle. Elle est insoluble dans l'eau et très soluble dans l'alcool et l'éther.

Les alcalis et les bases salifiables se combinent avec elle et produisent des combinaisons qui sont brunes quand la base est en excès, circonstance sur laquelle repose l'emploi du papier de curcuma comme réactif.

Vogel n'a pas pu obtenir avec l'oxide de plomb une combinaison en proportions invariables; celles qu'il a préparées contenaient des quantités d'oxide variant entre 43,67 et 56,63 p. c.

Les acides concentrés la dissolvent et prennent une couleur cramoisi foncé; l'eau la précipite inaltérée de ces dissolutions. L'acide nitrique la décompose avec énergie, et la convertit en une résine jaune et un corps soluble dans l'eau.

La curcumine qui a été brunie par l'acide borique devient bleue par la potasse.

L'analyse de la curcumine a fourni :

Carbone. . .	69,501
Hydrogène . .	7,460
Oxigène . . .	23,039

Mais comme Vogel n'a pas réussi à déterminer le poids atomique de la curcumine, il n'y a pas eu lieu à calculer une formule pour ce corps.

Hématoxyline.

De nouvelles recherches ont été publiées sur ce corps par Erdmann. On le retire, comme on sait, de l'extrait aqueux du bois de campêche; mais on peut considérablement abréger cette préparation en employant l'extrait de bois de campêche qu'on trouve dans le commerce. On réduit cet extrait en poudre; on le mélange avec du sable quarzeux pour empêcher qu'il ne s'agglutine, et on l'épuise avec de

l'éther. Ce dernier dissout l'hématoxyline et deux autres principes qui lui communiquent une couleur brune; on distille l'éther jusqu'à ce que le résidu ait la consistance d'un sirop; on étend ce résidu avec de l'eau privée d'air par l'ébullition, et on abandonne la dissolution à l'évaporation spontanée; elle dépose des cristaux au bout d'une couple de jours. On décante l'eau-mère, on lave les cristaux avec un peu d'eau froide, qu'on ajoute à l'eau-mère; celle-ci fournit de nouveaux cristaux par l'évaporation.

On peut obtenir ainsi une quantité d'hématoxyline égale au quart du poids de l'extrait employé.

Ce corps appartient à la même classe de matières colorantes que celles qui sont renfermées dans les lichens; il est lui-même incolore, et se colore seulement sous l'influence de l'air, quand il est combiné avec des bases, et particulièrement avec l'ammoniaque.

L'hématoxyline cristallise en prismes quadrangulaires droits, brillants, et de plusieurs lignes de long. La couleur de ces cristaux varie, selon l'épaisseur, du jaune paille au jaune de miel. La saveur en est forte et rappelle le jus de réglisse; elle n'est ni amère ni astringente. Quand on la chauffe, elle se décompose sans se sublimer; elle ne produit pas trace d'ammoniaque à la distillation sèche, et laisse un résidu charbonneux abondant. Elle se dissout difficilement et en très petite quantité dans l'eau froide; la dissolution concentrée est jaune paille. L'eau bouillante la dissout en plus grande abondance; la dissolution est jaune, et dépose, par le refroidissement, la majeure partie de ce qui s'était dissous. Elle est très soluble dans l'alcool et dans l'éther, et se dépose de ces dissolutions à l'état cristallisé, pourvu qu'elles contiennent de l'eau. Dans le cas contraire, quand l'eau de cristallisation nécessaire manque, elle prend une consistance gommeuse; exposée à la lumière solaire, elle rougit à la surface, même dans un tube de verre fermé à la lampe; mais l'altération ne pénètre qu'à une petite profondeur. La dissolution aqueuse jaunit à la lumière, mais elle ne devient pas

Digitized by Google

rouge. L'air atmosphérique pur est sans action sur elle ; mais, s'il est mélangé avec des traces très minimes d'ammoniaque, l'hématoxyline rougit, qu'elle soit en cristaux ou en dissolution, et elle absorbe de l'oxigène. On ne peut guère éviter qu'elle ne rougisse dans un laboratoire, où il y a le plus souvent des vapeurs ammoniacales ; elle rougit quand on souffle sur elle de la fumée de tabac. Elle se colore également par la filtration, et cet effet est dû au carbonate calcique que contient le papier. Une dissolution qui a été colorée de cette manière dépose des cristaux bruns ; mais on peut lui rendre sa couleur primitive en faisant passer un courant d'hydrogène sulfuré dans la liqueur.

Erdmann a obtenu, à l'analyse de l'hématoxyline séchée à 100°, dans le vide, des nombres correspondant à la formule : $C_{40} H_{34} O_{15}$.

Il n'a pas réussi à en contrôler le poids atomique, par l'analyse de combinaisons définies d'hématoxyline avec des bases. Mais l'hématoxyline se combine avec l'eau, et les cristaux qu'elle donne contiennent de l'eau de cristallisation qui a été déterminée. L'hématoxyline qui se dépose d'une dissolution bouillante et saturée, qui se refroidit lentement dans un flacon bouché, forme des croûtes de cristaux grenus qui sont beaucoup plus sensibles à l'action de la lumière que ceux qui ont été décrits plus haut. Ces cristaux contiennent 6,6 p. c. d'eau, représentant 3 atomes. Les prismes droits qui se déposent pendant l'évaporation spontanée contiennent 16,03 p. c. d'eau ou 8 atomes ; ils s'effleurissent dans le vide sur de l'acide sulfurique, et perdent 5 atomes d'eau ; l'hématoxyline en cristaux grenus ne perd pas d'eau dans cette circonstance.

Les acides étendus n'exercent qu'une faible action sur l'hématoxyline ; ils la dissolvent ; la dissolution est rouge, mais l'hématoxyline s'en dépose de nouveau en cristaux jaunes. L'acide sulfurique concentré la dissout et prend une couleur jaune brunâtre. Mais si on mélange immédiatement la dissolution avec de l'eau, on peut s'assurer, au moyen de

Digitized by

la réaction de la potasse, que l'hématoxyline n'a pas encore subi d'altération. Si l'on prolonge le contact, et surtout si l'on élève la température et qu'ensuite on étende la dissolution avec de l'eau, la potasse en précipite une matière brune, insoluble dans l'eau. Quand on chauffe davantage, l'eau en précipite une matière brune, insoluble dans l'acide étendu, et qui se redissout par des lavages à l'eau pure. L'acide nitrique détruit l'hématoxyline, même à froid, et donne une dissolution jaune qui dépose des cristaux d'acide oxalique. L'acide chromique la détruit, et donne lieu à un dégagement de gaz abondant. Lorsqu'on fait passer un courant de chlore dans la dissolution d'hématoxyline, cette dernière se convertit en une masse d'un jaune brun foncé et soluble dans l'eau.

L'hématoxyline donne avec les bases des combinaisons incolores ou jaunâtres; mais il faut avoir soin d'exclure complétement l'oxigène, car ces combinaisons absorbent l'oxigène avec la plus grande avidité, et prennent une couleur bleu pâle d'abord, puis bleu foncé, et enfin rouge brunâtre. L'eau de baryte, privée d'air, produit, dans une dissolution d'hématoxyline également privée d'air, un précipité blanc qui passe par une foule de nuances dès qu'il rencontre de l'air; et si l'on extrait ensuite la baryte par un acide, on n'obtient plus d'hématoxyline, mais un produit de décomposition de cette dernière. Il ne se forme pas d'acide carbonique dans cette réaction.

La potasse communique à une dissolution d'hématoxyline une couleur violette, qui passe successivement au pourpre, puis au jaune brunâtre, et finalement au brun sale.

Quand on mélange une dissolution d'hématoxyline dans l'alcool anhydre avec une dissolution alcoolique d'hydrate de potasse, la liqueur bleuit à l'air, et dépose ensuite des flocons d'un bleu foncé.

Le dernier produit brun se dissout dans l'eau quand on sature l'alcali par de l'acide acétique, et peut être précipité de cette dissolution par le sulfate cuivrique; mais il prend

Digitized by Google

une consistance mucilagineuse qui empêche de le laver complétement.

Lorsqu'on mélange du chlorure de baryum avec de l'hématoxyline, la solution se colore en rouge et dépose quelque temps après un précipité rouge. Une dissolution d'alun se colore sans produire de précipité; l'alun de fer donne un faible précipité noir violacé.

L'acétate de plomb, tant neutre que basique, produit avec l'hématoxyline un précipité blanc qui bleuit à l'air par les lavages et la dessiccation; il devient bleu foncé et ne contient pas d'acide carbonique.

Le proto-chlorure d'étain donne un précipité rose qui conserve cette couleur. Les deuto-sels de cuivre produisent un précipité gris-verdâtre sale, qui passe ensuite au bleu pur; la dessiccation le convertit en une masse bronzée, douée de l'éclat métallique.

L'hématoxyline réduit plusieurs métaux. L'oxide de plomb devient bleu dans une dissolution d'hématoxyline, ensuite il devient gris et renferme du plomb réduit. Les oxides de mercure se réduisent de la même manière; les dissolutions d'or et d'argent déposent aussi peu à peu leur métal. (Erdmann.)

Hématéine. — Quand on dissout l'hématoxyline dans l'ammoniaque caustique, on obtient une dissolution rose, qui absorbe peu à peu l'oxigène de l'air en prenant une couleur rouge qui se fonce de plus en plus. Au commencement, l'hématoxyline se dissout dans l'ammoniaque, une petite portion s'altère immédiatement, mais la majeure partie reste dans la dissolution sous forme de combinaison avec l'ammoniaque. Si l'on abandonne une semblable dissolution, qui ne contient pas d'ammoniaque en excès, bien qu'elle en ait l'odeur, à l'évaporation spontanée dans une capsule très plate, et si l'on ajoute de temps à autre un peu d'ammoniaque, de manière à en entretenir un faible excès, elle absorbe peu à peu l'oxigène de l'air, la couleur se fonce de plus en plus, et enfin elle devient rouge cerise foncé,

presque noire. Dans cette opération, il se forme un corps rouge foncé, qu'Erdmann a appelé hématéine, qui se combine avec l'ammoniaque et cristallise en petits grains, qu'on lave avec de l'eau froide et qu'on exprime dans du papier à filtre. L'eau-mère en produit encore un peu si l'on continue à ajouter de l'ammoniaque; mais si l'on n'en ajoute pas, elle se réduit par la dessiccation en une masse vert noirâtre, douée de l'éclat métallique et rouge par transmission.

Si l'on redissout dans l'eau la combinaison d'hématéine et d'ammoniaque, et qu'on ajoute de l'acide acétique, on obtient un précipité rouge-brun d'hématéine, qui ressemble à de l'oxide ferrique. Quand il a été lavé et qu'il est sec, il est vert-noirâtre et possède un éclat métallique. La poudre en est rouge-brune, et prend une couleur rouge d'autant plus belle qu'on la réduit en poudre plus fine.

L'hématéine est peu soluble dans l'eau froide; elle se dissout mieux dans l'eau bouillante, et ne s'en dépose pas par le refroidissement. Pendant l'évaporation, elle forme à la surface une pellicule noire-verdâtre, qui tombe au fond de temps à autre; et quand la dissolution est très concentrée, il s'y forme de petits grains cristallins. Ordinairement elle devient gélatineuse vers la fin de l'évaporation; mais, quand on l'agite, on sent des grains cristallins dans l'intérieur de la masse. Au microscope ils paraissent être formés de petites écailles rouges. L'alcool ne la dissout guère mieux à chaud qu'à froid, et prend une couleur rouge-brune. L'éther n'en dissout qu'une très faible quantité, et se colore en jaune.

Elle se décompose sous l'influence de la chaleur. La potasse la dissout, et prend une couleur bleue, qui passe rapidement au brun; avec l'ammoniaque elle donne une dissolution d'un rouge pourpre magnifique.

L'acide nitrique la dissout et se colore en rouge, mais la dissolution ne tarde pas à devenir jaune. Elle se dissout dans l'acide chlorhydrique et dans l'acide sulfurique; la dissolution est rouge, et devient jaune quand on l'étend d'eau. Dans l'acide sulfurique concentré elle se dissout avec une

couleur brune; l'eau en précipite une poudre brune. Elle est moins soluble dans l'acide acétique que dans les acides minéraux.

L'analyse de l'hématéine a conduit Erdmann à la formule : $C_{40} H_{30} O_{16}$.

La combinaison de l'hématéine avec l'ammoniaque forme de petits cristaux grenus d'un noir violacé, qu'on exprime pour en séparer l'eau-mère, et qu'on sèche dans le vide sur de l'acide sulfurique. Ils ne perdent pas d'ammoniaque si on les a bien pressés dans du papier à filtre; mais si on les met dans le vide tandis qu'ils sont humides, ils perdent l'ammoniaque avec l'eau, et il ne reste finalement que de l'hématéine. Quand on évapore à l'air et à la température ordinaire une dissolution de cette combinaison, il ne reste que de l'hématéine.

Erdmann déduit de ses résultats analytiques la formule :

$$C_{40} H_{30} O_{16} + 2 N_2 H_6 + Aq.$$

qui représente la combinaison de l'hématéine avec l'ammoniaque.

PRINCIPES EXTRACTIFS ET AMERS.

Élatérine.—Pour préparer ce corps, suivant Zwenger, on épuise l'élatérium avec de l'alcool, on sépare la moitié de l'alcool par la distillation et l'on précipite l'élatérine par l'eau. On sèche le précipité vert-blanchâtre, et on le reprend par l'éther jusqu'à ce qu'il devienne blanc; puis on le dissout dans l'alcool anhydre, qui dépose l'élatérine, par

l'évaporation lente, en tables hexagones brillantes et incolores.

L'élatérine fond à 200° sans perdre de son poids, et produit, en se solidifiant, une masse fendillée, amorphe, jaunâtre et transparente. A l'approche d'un corps enflammé, elle prend feu, et brûle avec une flamme fuligineuse; elle n'est pas volatile.

Elle est insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'éther, et très soluble dans l'alcool. Les acides étendus ne la dissolvent pas. L'acide sulfurique la dissout, et prend une couleur rouge; l'eau en précipite une matière brune. L'acide nitrique bouillant la dissout facilement; mais l'eau la précipite de cette dissolution. Elle ne contient pas d'azote.

Zwenger y a trouvé les rapports suivants : ($C = 75,815$.)

Carbone	69,485	69,292
Hydrogène	8,225	8,208
Oxigène	22,290	22,500

Zwenger en calcule la formule $C_{20} H_{28} O_5$ qui exige carbone 69,170; hydrogène 7,971; oxigène 22,859.

Toutefois, comme le poids atomique de la substance n'a pas été déterminé, cette formule ne saurait être adoptée définitivement.

Cnicine. — Nativelle a retiré, il y a quelques années, de la *centaurea benedicta*, une matière cristallisable, à laquelle il a donné le nom de *cnicine*; elle s'extrait de la même manière que la salicine et la phlorizine.

Cette matière a été soumise à un nouvel examen par Scribe, qui l'a observée dans toute la nombreuse famille de cynarocéphales. Elle cristallise en aiguilles blanches et transparentes, parfaitement neutres et inaltérables à l'air; la saveur en est amère, mais elles n'ont pas d'odeur.

La cnicine peut être obtenue à l'état fondu, mais elle se décompose à une température plus élevée; elle se dissout difficilement dans l'eau froide, et très facilement dans l'eau

Digitized by Google

bouillante. La dissolution se décompose par une ébullition prolongée; elle se trouble, et dépose un corps visqueux et gluant comme la térébenthine. Elle est très soluble dans l'alcool et peu soluble dans l'éther. Elle communique une couleur rouge à l'acide sulfurique.

L'analyse de la cnicine a fourni:

Carbone.	62,9.
Hydrogène.	6,9.
Oxigène.	30,2.

Ces nombres conduisent à la formule $C_{28} H_{36} O_{10}$, qui exige: carbone 63,2, hydrogène 6,8.

Angélicine. — Buchner jeune a découvert dans la racine d'angélique une matière cristallisée particulière qu'il appelle *angélicine*. Pour la préparer, on dissout le baume d'angélique dans l'hydrate de potasse, et on le purifie d'huile volatile en soumettant le mélange à la distillation. On étend le liquide alcalin et concentré, qui reste après la distillation, avec de l'alcool, on le sature par de l'acide carbonique, on évapore à siccité au bain-marie, et l'on traite le résidu par l'éther, qui extrait l'angélicine et laisse l'angélate de potasse insoluble. On éloigne l'éther par la distillation, et l'on obtient pour résidu l'angélicine cristallisée.

Pour l'avoir en cristaux incolores on la soumet à des cristallisations réitérées dans l'alcool. Elle n'a pas d'odeur; la saveur ne s'en fait sentir qu'au bout de quelques instants; elle est épicée et brûlante. Elle fond très facilement, et se décompose par la distillation sèche. L'alcool la dissout bien, ainsi que l'éther; mais elle est insoluble dans l'eau. A chaud, elle se combine avec la potasse; mais la plus grande partie surnage en gouttes oléagineuses et rougeâtres à la surface de la dissolution, qui forme une masse blanche après le refroidissement. Les acides, et même l'acide carbonique, la séparent de la potasse.

Digitized by Google

ALCALOÏDES.

Bromaniloïde. — Quand on mélange une dissolution aqueuse d'un sel d'aniline avec une dissolution aqueuse et saturée de brome, il se dépose un précipité cristallin et rougeâtre, en même temps que l'odeur du brome disparaît. On ajoute une nouvelle quantité de la dissolution de brome jusqu'à ce que l'odeur ne disparaisse plus, puis on décante ce liquide et on lave le précipité.

La couleur rouge de la masse sèche est due à la présence d'une matière étrangère, dont il faut séparer la nouvelle combinaison, qui a été nommée bromaniloïde, en la soumettant à la distillation. Dans ce but on souffle une petite boule à l'extrémité d'un tube, qu'on courbe à angle droit au milieu; on introduit ensuite la poudre dans la boule, puis l'on enfonce le tube dans un bain de sable, de manière que la matière dans le tube soit beaucoup au-dessous de la surface du sable, car sans cette précaution la matière grimperait le long du verre et colorerait le produit de la distillation, qui se prend en masse cristalline par le refroidissement; elle doit être purifiée ultérieurement par de nouvelles cristallisations dans l'alcool bouillant.

On obtient le même corps quand on mélange de l'aniline et du brome sans employer de l'eau; le mélange s'échauffe, dégage des vapeurs d'acide bromhydrique et se prend ensuite en masse cristalline. Cependant, pour rendre la réaction du brome complète, on arrose la masse avec de l'alcool, et on ajoute du brome petit à petit, jusqu'à ce que l'odeur n'en disparaisse plus. Le produit est un précipité cristallin gris-verdâtre, qu'on lave avec de l'alcool froid et qu'on purifie

ensuite par des cristallisations dans l'alcool bouillant, sans le soumettre à une distillation préalable.

La bromaniloïde forme des aiguilles incolores et brillantes qui se laissent aisément réduire en poudre ; elle fond à 117° et se réduit en un liquide clair et transparent, qui entre en ébullition à 300°, qui distille sans altération et qui se prend en masse cristalline par le refroidissement. Elle est complétement neutre, insoluble dans l'eau, peu soluble dans l'alcool froid, et très soluble dans l'alcool bouillant et dans l'éther. La potasse caustique bouillante ne l'attaque pas. Elle se dissout dans l'acide sulfurique chaud, et cristallise par le refroidissement ; la partie qui reste en dissolution en est précipitée par l'eau à l'état cristallin. Quand on fait bouillir la solution, elle se décompose, et l'acide devient rouge pourpre. L'acide nitrique la détruit par l'ébullition.

Cinchovatine. — Manzini a découvert dans l'écorce du *cinchona ovata*, ou quinquina de Jaën, une nouvelle base végétale à laquelle il donne le nom de *cinchovatine*. On l'extrait de la même manière que la quinine et la cinchonine ; elle est insoluble dans l'eau, mais elle se dissout dans l'alcool ; la dissolution alcoolique la fournit en grands prismes, longs, incolores, inodores et doués d'une saveur amère qu'on ne sent qu'au bout de quelques instants. Elle a une réaction alcaline. Elle fond entre 180 et 190° sans perdre de son poids, mais elle brunit et se solidifie ensuite en masse amorphe. Une chaleur plus élevée la décompose sans qu'elle se volatilise. L'éther en dissout moins que l'alcool.

L'analyse élémentaire a conduit au poids atomique 4941,58 et à la formule $C_{46}\ H_{54}\ N_4\ O_8$.

Les sels de cinchovatine sont solubles et cristallisent facilement, surtout par le refroidissement de dissolutions saturées par l'ébullition.

La cinchovatine est soluble dans l'ammoniaque, et cristallise par l'évaporation de cette dissolution. Quand on la précipite par un excès d'ammoniaque caustique et qu'on la laisse en contact avec cette dernière pendant quelques jours,

Digitized by Google

elle se convertit en une masse blanche, formée de cristaux nacrés.

Sanguinarine. — Voici quelques nouvelles observations de Schiel sur ce corps :

Pour préparer ce corps, il épuise avec de l'éther la poudre de la racine de *sanguinaria canadensis*, et il fait passer dans la dissolution un courant de gaz chlorhydrique. Celui-ci précipite du chlorhydrate de sanguinarine. Le précipité ayant été recueilli sur un filtre et séché, on le dissout dans l'eau, on précipite la dissolution par un excès d'ammoniaque, on lave et on sèche le nouveau précipité; puis on le redissout dans l'éther, et on traite la dissolution par du charbon animal jusqu'à ce qu'elle soit décolorée. Le gaz hydrochlorique précipite alors de la dissolution filtrée le chlorhydrate de sanguinarine avec une magnifique couleur écarlate.

On le redissout dans l'eau, et on ajoute de l'ammoniaque, qui précipite la sanguinarine sous la forme d'une poudre blanche, légèrement rougeâtre, qui devient jaune et cohérente par la dessiccation.

Cette méthode d'extraction est la même que celle qui avait été employée antérieurement par Proust pour la chélérythrine.

D'ailleurs, la sanguinarine partage à un tel point toutes les propriétés de cette dernière, que Schiel considère ces deux corps comme identiques.

On peut aussi extraire la sanguinarine avec de l'eau acidulée par l'acide sulfurique, la précipiter de cette dissolution par l'ammoniaque et la soumettre ensuite au même traitement par l'éther et l'acide chlorhydrique.

Cet alcaloïde constitue une poudre insipide jaune, qui provoque de violents éternuments, et qui devient rouge quand l'air ambiant renferme des vapeurs acides, même en faible quantité. Quand on la chauffe, elle brûle et ne laisse pas de résidu. Elle est insoluble dans l'eau et bien soluble dans l'alcool et dans l'éther. La dissolution alcoolique a une saveur amère très prononcée et une réaction alcaline.

Les sels qu'elle forme avec les acides sont rouges; ils ont une saveur amère, et sont très solubles dans l'eau. Le chlorure platinique et l'acide tannique produisent des précipités orangés dans la dissolution de cette base. Le chlorhydrate, qui se précipite de l'éther, où il est insoluble, est une poudre cristalline qui s'agglutine par la dessiccation, en formant une masse rouge soluble dans l'eau et dans l'alcool.

Schiel a soumis cet alcaloïde à quelques analyses; mais ayant observé que le chloroplatinate qu'on en obtient conduit à des résultats variables, il n'attribue pas beaucoup de confiance à ses résultats analytiques. Il avait obtenu des nombres s'accordant sensiblement avec la formule $C_{37} H_{32} N_2 O_8$.

TOME III.

PAGE 326.

Présence de l'acide hippurique dans l'urine de l'homme.

D'après des recherches récentes, l'urine de l'homme renferme de petites quantités d'acide hippurique. On peut démontrer avec facilité la présence de cet acide en évaporant l'urine froide au bain-marie jusqu'à consistance sirupeuse, et en l'agitant ensuite avec son volume d'éther mélangé d'un peu d'alcool. La dissolution éthérée renferme l'acide hippurique, accompagné d'une petite quantité d'urée, qui empêche la cristallisation de l'acide. On agite le liquide éthéré avec un peu d'eau, qui se charge de l'urée, et en évaporant l'éther on obtient l'acide hippurique en cristaux bruns, que l'on purifie à l'aide du noir animal. (J. L.)

PAGE 327.

Urine putréfiée.

L'urine dont toute l'urée s'est transformée, par la putréfaction, en carbonate d'ammoniaque, étant soumise à la distillation, fournit, après la volatilisation de ce sel, une grande quantité d'un liquide acide renfermant de l'acide benzoïque et de l'acide acétique. L'acide benzoïque de l'urine putréfiée provient évidemment de l'acide hippurique que renferme l'urine fraîche ; quant à l'acide acétique, des expériences directes ont démontré qu'il n'existe pas dans l'urine fraîche ; il provient probablement de la matière colorante de l'urine, qui, en se putréfiant, paraît se décomposer en acide acétique et en une matière brune résinoïde, douée de propriétés acides. On obtient cette même substance en combinaison avec de l'ammoniaque lorsque l'on épuise par l'alcool le résidu de l'urine putréfiée. (J. L.)

Digitized by Google

PAGE 327.

Substance azotée particulière dans l'urine de l'homme.

En évaporant au bain-marie l'urine humaine, dont l'acide libre a été préalablement saturé par le carbonate de soude, épuisant le résidu par l'alcool et ajoutant à la liqueur une solution alcoolique de chlorure de zinc, on obtient un précipité brun amorphe, renfermant du zinc, et au bout de quelque temps les parois du vase se couvrent de petits cristaux. On les dissout avec le précipité dans une grande quantité d'eau, et on obtient, par l'évaporation de la solution aqueuse, de nouveaux cristaux, que l'on achève de purifier en les faisant bouillir avec de l'alcool et les lavant à l'eau froide. Ce corps renferme du chlore, du zinc et une substance organique azotée, que l'on peut isoler en traitant la solution aqueuse des cristaux par l'hydrate barytique et précipitant la liqueur par l'acide carbonique; la solution filtrée renferme du chlorure de baryum et la substance organique en question. On évapore à siccité au bain-marie, on reprend le résidu par l'alcool, et après avoir précipité la baryte par l'acide sulfurique, on traite la solution filtrée par l'oxide de plomb pour enlever l'acide chlorhydrique et l'excès d'acide sulfurique. La solution filtrée est traitée par l'hydrogène sulfuré pour précipiter des traces de plomb, et évaporée au bain-marie; elle se prend, par la concentration, en une masse cristalline, neutre, soluble dans l'alcool et dans l'éther. La solution de ces cristaux n'est pas précipitée par le bichlorure de platine; avec le chlorure de zinc elle reproduit la combinaison primitive.

L'analyse de ce corps a donné C 39,3; H 7,0; N 34,0; O 19,7, ce qui correspond à la formule empirique : $C_8 N_6 H_{16} O_3$. (PETTENKOFER.)

FIN DES ADDITIONS.

Digitized by

TABLE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LE TROISIÈME VOLUME.

PRINCIPES NON AZOTÉS GÉNÉRALEMENT RÉPANDUS DANS LES PLANTES.

AMIDON. 1
Action de l'eau bouillante sur l'amidon. 4
Action des acides. 6
Xyloïdine. 7
Dextrine. 10
Leiocome. 11
Action du brome et de l'iode. 12
Congénères de l'amidon. 15
Inuline. 15
Lichénine. 17
Saponine. 18
Sur la composition de l'amidon et de la dextrine. 19
GOMMES. 23
Arabine. 23
Mucilage. 25
Pectine. 32
Acide pectique. 34
Acide métapectique. 37
Sur la composition de l'arabine, du mucilage, de la bassorine et de la pectine. 37
Apiine. 42
GLYCYRRHIZINE. 42
Sarcocolline. 44
LIGNEUX. 45
Acide sulfo-lignique ou végéto-sulfurique. 48
Produits de la pourriture des parties végétales. 51
Produits de la décomposition, par les alcalis, des débris végétaux renfermés dans le terreau, les tourbes et les lignites. 54
Acide crénique. 58
PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DU BOIS. 60
Produits volatils. 61
Mésite. 64
Mésitène. 65
Xylit-naphta. 65
Xylit-œl et xylit-hars. 65
Méthol. 66
Mésite de Reichenbach. 67
Créosote. 69
Picamare. 76
Paraffine. 77
Eupione. 79
Capnomore. 80
Cédrirete. 82
Pittacalle. 82
Chrysène et Pyrène. 83
Huile et résine empyreumatiques. 84
PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DES LIGNITES. 84
PRODUITS DE LA DISTILLATION SÈCHE DE LA HOUILLE. 85
Acide carbolique et combinaisons phéniques. 86
Hydrate de phényle. 86
Acide sulfophénique. 91
Produits de décomposition de l'acide carbolique par le chlore et le brome. 92
Acide chlorophénésique. 92
Acide chlorophénisique. 92
Produits de l'action de l'acide nitrique sur l'huile du goudron de houille. 93
Acide nitrophénésique. 94
Alcaloïdes contenus dans l'huile du goudron de houille. 96
Kyanol. 98
Leukol. 106
NAPHTALINE. 115
Produits de l'action du chlore et du brome. 117

Digitized by Google

Produits de l'action de l'acide sulfurique. 150
Produits de l'action de l'acide nitrique. 155
Action de l'hydrogène sulfuré sur les combinaisons nitrogénées de la naphtaline. 174
Naphtalidame. 174
Paranaphtaline. 181
PRODUITS DE LA DISTILLATION DES SCHISTES BITUMINEUX. 182
Acide ampélique. 183
Ampéline. 184
CIRES ET RÉSINES FOSSILES. 185
Rétinite ou rétinasphalte. 185
Acide rétinique. 186
Hatchétine. 186
Schéerérite. 187
Middletonite. 187
Idrialine. 188
Succistérène. 188
Ozokérite. 189
Fichtélite. 190
Tékorétine, etc. 190
Asphalte. 192
Goudron minéral. 192
Naphtéine. 193
Pétrole, naphte. 193
SUIE. 195

PRINCIPES SULFURÉS ET AZOTÉS DES PLANTES.

ALBUMINE VÉGÉTALE. 199
FIBRINE VÉGÉTALE. 200
CASÉINE VÉGÉTALE. 202
Emulsine, synaptase. 205
Fungine. 207
Gluten, gliadine, mucine. 207
Diastase. 212
Putréfaction des substances végétales sulfurées et azotées. 220
Ferment, lie, levure de bière. 224
Oxide caséique, acide caséique, aposépédine. 226

PRINCIPES SULFURÉS ET AZOTÉS DES ANIMAUX.

ALBUMINE ANIMALE. 230
FIBRINE ANIMALE. 237
CASÉINE ANIMALE. 239
LAIT. 242
Colostrum. 249
Fromage. 249
MUCUS ANIMAL. 253
SUBSTANCE CORNÉE. 254
COMPOSITION DES PRINCIPES SULFURO-AZOTÉS. 258
Produits de décomposition des principes sulfuro-azotés par les alcalis. 264
Protéine. 264
Leucine. 268
Acide nitro-leucique. 268
Produits de décomposition des principes sulfuro-azotés par les acides. 269
SUBSTANCES GÉLATIGÈNES. 274
Chondrine. 276
Gélatine. 277
Produits de décomposition de la gélatine. 280
Sucre de gélatine. 281
Acide nitro-saccharique. 281
ANALYSES DES MATIÈRES ANIMALES. 284
BILE. 290
Acide bilique. 294
Produits de décomposition de la bile. 301
Concrétions biliaires. 312
Acide lithofellique. 312
SUBSTANCES CÉRÉBRALE ET NERVEUSE. 314
SUC GASTRIQUE. 319
SALIVE. 321
SUC PANCRÉATIQUE. 324
EXCRÉMENTS, URINE. 325
Calculs urinaires. 331
LYMPHE. 333
SANG. 334
Globules. 335
Matière colorante du sang. 338
DE LA NUTRITION DES PLANTES ET DES ANIMAUX. 350

Digitized by Google

ADDITIONS ET CORRECTIONS.

TOME I.

AMMONIUM.
Pentasulfure et heptasulfure d'ammonium. 357
Sulfhydramide. 358
Chloramide de platine. 360
CYANOGÈNE.
Acide cyanique. Combinaison de l'acide cyanique avec l'acide chlorhydrique. 364
Urée. 366
BENZOILE.
Acide benzoïque. 366
Hydrure de sulfobenzoïle. 367
Stilbène et dérivés. 368
SALICYLE.
Acide salicylique. 372
Salicylate d'oxide de méthyle. 374
Action des alcalis hydratés sur le salicylate d'oxide de méthylène. 377
Gaultérates. 378
Action du brome sur le salicylate d'oxide de méthylène. 379
Action du chlore sur le salicylate d'oxide de méthylène. 381
Action de l'acide nitrique sur le salicylate d'oxide de méthyle. 382
Indigotate d'oxide de méthyle. 383
Action de l'ammoniaque sur le salicylate d'oxide de méthyle. 383
Action de l'ammoniaque sur l'indigotate d'oxide de méthyle. Anilamide. 385
Action des alcalis hydratés sur le salicylate d'oxide de méthyle. 386
Gaulthérylène. 387
Salicylate d'oxide d'éthyle. 388
Nitrosalicylate d'oxide d'éthyle ou éther indigotique. 390
ÉTHYLE.
Nitrate d'oxide d'éthyle. 392
Éther carbonique bichloruré. 394
Éther succinique perchloré. 395
Éther acétique perchloré. 396
Éther chloroxalique. 400
Chloroxaméthone. 401
Acide chloroxalovinique. 401
ACÉTYLE.
Acide sulfacétique et sulfacétates. 404
COMPOSÉS ARSÉNIÉS DÉRIVÉS DE L'ACÉTYLE.
Cacodyle. 409
Combinaisons du cacodyle avec l'oxigène et le soufre. 412
Oxichlorure de cacodyle. 414
Combinaison du cacodyle renfermant du platine. 416
CÉTYLE.
Sulfocarbonate de cétyle et de potasse. 420
AMYLE.
Sulfhydrate de sulfure d'amyle. 423
Sulfocarbonate d'oxide d'amyle. 424

TOME II.

ACIDES ORGANIQUES.
Acide pyroméconique et pyroméconates. 426
Acide tartrique. 432
Acide angélique. 433
Acide quinique et dérivés. Quinoïle. 434
Acide butyrique et butyrates. 437
Butyramide. 446
Butyrone. 449
Acide butyronitrique. 450
Chlorobutyrène. 453
Acide caproïque. 454
Acide caprylique. 455
Acide caprique. 456
Acide vaccinique. 456
Acide sulfocamphorique et sulfocamphorates. 457
Acide succinique et dérivés. 465
CORPS GRAS.
Margaramide. 471
Huile de laurier. 473
Acroléine. 475
Acide acrylique. 476
HUILES ESSENTIELLES.
Essence de camomille. 478
Essences d'anis et d'estragon. 479
Essence de sassafras. 481
Essence de valériane. 482
Valerol. 483
Bornéène. 484
Essence de bouleau. 486
Essence de tonka et coumarine. 487
Acide coumarique. 488
Essence d'assa-fœtida. 489

Digitized by Google

Essence de raifort. 490
MATIÈRES COLORANTES.
Curcumine. 491
Hématoxyline. 492
Hématéine. 496
PRINCIPES EXTRACTIFS ET AMERS.
Élatérine. 498
Cnicine. 499
Angélicine. 500
ALCALOIDES.
Bromaniloïde. 501
Cinchovatine. 502
Sanguinarine. 503

TOME III.

URINE.
Présence de l'acide hippurique dans l'urine de l'homme. 505
Urine putréfiée. 505
Substance azotée particulière dans l'urine de l'homme. 506

FIN DE LA TABLE DU TROISIÈME VOLUME.

Digitized by Google

TABLE DES SOURCES.

Nous donnerons dans cette table la liste, par ordre alphabétique, des chimistes cités dans cet ouvrage, avec l'indication des recueils scientifiques où leurs travaux se trouvent consignés.

A

AIMÉ. Alcool (action du chlor. de cyanogène). *Ann. de chim. et de phys.*, LXIV, 217.
ANDRAL ET GAVARRET. Sang. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXV, 225; nouv. série, V, 304.
ANDRÉ. Quinine. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXI, 195.
AUBERGIER. Essence de cubèbe. *Revue scientif.*, IV, 220.
AVEQUIN. Cérosie. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXV, 218.

B

BALLARD. Acide oxamique. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, IV, 93.
BARRAL. Nicotine. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VII, 151.
BAUP. Acide citrique. *Ann. de chim. et de phys.*, LXI, 182.
— Sulfate de quinine et de cinchonine. *Ibid.*, XXVII, 323.
BERZÉLIUS. Indigo. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXVI, 310, 350.
— Sucre de réglisse. *Ibid.*, XXXVII, 186.
— Gélatine et albumine végétale. *Ibid.*, XXXVII, 215.
— Tannin, cachou. *Ibid.*, XXXVII, 385.
— Succin. *Ibid.*, XXXVIII, 219.
— Acides tartrique et racémique. *Ibid.*, XLVI, 113.
— Acide lactique. *Ibid.*, XLVI, 120.
— Bleu de Prusse. *Ibid.*, LI, 357.
— Acides crénique et apocrénique. *Ibid.*, LIV, 219.

Digitized by Google

BERZÉLIUS. Acide sulfonaphtalique. *Ibid.*, LXV, 290; *Répertoire de chim.*, 2e série, I, 5.
— Bile. *Revue scientif.*, II, 1; XII, 191.
BINEAU. Combinais. ammoniacales. *Ann. de chim. et de phys.*, LXVII, 225, et LXX, 251.
— Densités de vapeur. *Ibid.*, LXVIII, 416.
BIOT. Sucre. *Ann. de chim. et de phys.*, LII, 58.
— Fécule et gomme. *Ibid.*, LII, 72.
— Emploi de la lumière polarisée dans l'étude de la chimie. *Ibid.*, nouv. série, X, 5.
BLANCHET. Solanine. *Ann. de chim. et de phys.*, LIII, 414.
BLONDEAU DE CAROLLES. Amidon. *Revue scientif.*, XV, 69.
BOECKMANN. Cyanures. *Répertoire de chim.*, I, 351.
— Essence de girofle. *Ibid.*, V, 327.
BOISSENOT. Essence de térébenthine. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXI, 442.
— Essence de citron. *Ibid.*, XLI, 434.
BONASTRE. Essence de girofle. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXV, 274.
BOUCHERIE. Bois. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXIV, 113.
BOUDET. Élaïdine. *Ann. de chim. et de phys.*, L, 391.
— Sang. *Ibid.*, LII, 337
— Corps gras. *Ibid.* LXIX, 43.
BOUIS. Ammoniaque. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXV, 333.
BOULLAY (Polydore). Éther. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXVI, 294.
— Éthers composés. *Ibid.*, XXXVII, 15.
— Volumes. *Ibid.*, XLIII, 266.
— Acide ulmique. *Ibid.*, XLIII, 273.
BOUSSINGAULT. Curarine. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXIX, 24.
— Vernis de Pasto. *Ibid.*, LVI, 216.
— Miasmes. *Ibid.* LVII, 148.
— Acide pyromucique. *Ibid.*, LVIII, 106.
— Cire de palmier. *Ibid.*, LIX, 19.
— Azote dans les fourrages. *Ibid.*, LXIII, 225; LXVII, 408; LXIX, 353.
— Bitumes. *Ibid.*, LXIV, 141.
— Gluten des farines. *Ibid.*, LXV, 301.
— Aliments, lait, etc. *Ibid.*, LXXI, 65, 113 et 128.
— Bitumes. *Ibid.* LXXIII, 442.
— Sucre de gélatine. *Ibid.*, nouv. série, I, 257.

Digitized by Google

BOUTRON-CHARLARD. Essence d'amandes amères. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 352.
— Asparagine. *Ibid.*, LII, 90.
— Conicine. *Ibid.*, LXI, 337.
BRACONNOT. Acide malique. *Ann. de chim. et de phys.*, VIII, 149.
— Acide gallique. *Ibid.*, IX, 181.
— Acide végéto-sulfurique. *Ibid.*, XII, 172.
— Leucine. *Ibid.*, XIII, 113.
— Dahline. *Ibid.*, XXV, 358.
— Suie. *Ibid.*, XXXI, 37.
— Noir de fumée. *Ibid.*, XXXI, 53.
— Légumine. *Ibid.*, XXXIV, 68.
— Oxide caséique. *Ibid.*, XXXVI, 159.
— Bile. *Ibid.*, XLII, 171.
— Caséum et lait. *Ibid.*, XLIII, 337.
— Salicine, populine. *Ibid.*, XLIV, 296.
— Acide gallique. XLI, 206.
— Lie de vin. *Ibid.*, XLVII, 59.
— Pectine et acide pectique. *Ibid.*, XXVIII, 173; XXX, 96; XLVII, 266; L, 376.
— Acide tartrique. *Ibid*, XLVIII, 299.
— Suc gastrique. *Ibid.*, LIX, 348.
— Sucre (action de la chaux). *Ibid.*, LXVIII, 337.
— Apiine. *Ibid.*, nouv. série, IX, 250.
BROMEIS. Beurre de cacao. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, II, 522.
— Action de l'acide nitrique sur ce corps gras. *Ibid.*, III, 118.
— Beurre de vache. *Ibid.*, nouv. série, VII, 245.
BRUNNER. Sucre d'amidon. *Ann. der Chemie und Pharm.*, XXXI, 195.
BUCHNER. Acide aconitique. *Répertoire de chim.*, V, 208.
BUFF. Indigo (action de l'acide nitrique). *Ann. de chim. et de phys.*, XXXVII, 160; XXXIX, 290; XLI, 174.
BUNSEN. Cacodyle. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VI, 167; VIII, 356; *Revue scientif.*, IX, 200, 305.
BUSSY. Corps gras (distillation). *Ann. de chim. et de phys.*, XXX, 5; XXXIV, 57.
— Saponaire. *Ibid.*, LI, 390.
— Corps gras (action des alcalis à une haute température). *Ibid.*, LIII, 398.
— Essence de moutarde. *Ibid.*, LXXII, 328.
— Oxalates doubles. *Journal de pharm.*, déc. 1838, p. 509.

Digitized by Google

C

CAHOURS. Huile de pommes de terre. *Ann. de chim. et de phys.*, LXX, 81 ; LXXV, 193.
— Essence de cumin. *Ibid.*, nouv. série, I, 60, 372.
— Essence d'anis. *Ibid.*, nouv. série, II, 274.
— Matières azotées de l'organisation. *Ibid.*, VI, 385.
— Action du chlore sur des éthers. *Ibid.*, IX, 201.
— Salicylate de méthylène. *Ibid.*, X, 327.
CAMPBELL (R Cobbett). Ferrocyanures. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VIII, 373.
CAVENTOU. Strychnine. *Ann. de chim. et de phys.*, X, 142.
— Cévadine. *Ibid.*, XIV, 69.
— Quinquinas. *Ibid.*, XV, 289, 337.
— Amidon. *Ibid.*, XXXI, 337.
— Acide cahincique. *Ibid.*, XLIV, 291.
CHEVREUL. Corps gras. *Ann. de chim. et de phys.*, II, 339 ; XVI, 197.
— Cétine. *Ibid.*, VII, 155.
— Huile de dauphin. *Ibid.*, VII, 264 et 367.
— Beurre de vache. *Ibid.*, XXII, 366.
— Savons. *Ibid.*, XXIII, 16.
CLAUS. Camphre. *Revue scientif.*, IX, 181.
COLIN. Garance. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXIV., 225.
— Liqueur des Hollandais. *Ibid.*, I, 337 et 426
— Fermentation du sucre. *Ibid.*, XXVIII, 118 ; XXX, 42.
COUERBE. Albumine. *Ann. de chim. et de phys.*, XLI, 323.
— Opium. *Ibid.*, XLIX, 44.
— Méconine. *Ibid.*, L, 337.
— Alcaloïdes. *Ibid.*, LII, 352.
— Huiles essentielles. *Ibid.*, LIII, 219.
— Coque du Levant. *Ibid.*, LIV, 178.
— Cerveau *Ibid.*, LVI, 160.
— Alcool et sulfure de carbone. *Ibid.*, LXI, 225 ; *Revue scientif.*, III, 11.
— Gaz de l'éclairage. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIX, 184.
CRASSO. Acide citrique. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, I, 311.

D

DALTON. Lampe sans flamme. *Ann. de chim. et de phys.*, IX, 221.
— Éther. *Ibid.*, XIV, 316.
— Hydrogène carboné. *Ibid.*, XXIII, 410.

D'ARCET (Félix) Acide succinique. *Ann. de chim. et de phys.*, LVIII, 282.
— Acide benzoïque. *Ibid.*, LXVI, 99.
— Chloréthéral. *Ibid.*, LXVI, 108.
— Camphre. *Ibid.*, LXVI, 110.
DELALANDE. Camphre. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, I, 120, 368.
— Coumarine. *Ibid.*, VI, 343.
DEMARÇAY (Horace). Acide fumarique. *Ann. de chim. et de phys.*, LVI, 429.
— Bile. *Ibid.*, LXVII, 177.
DESAINS. Éthal. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VI, 494.
DEVILLE. Essence de térébenthine. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXV, 37.
— Baume de Tolu. *Ibid.*, nouv. série, III, 151.
— Essences et résines. *Revue scientif.*, XV, 64.
DŒBEREINER. Acide formique. *Ann. de chim. et de phys.*, LII, 105.
— Corydaline et impératorine. *Revue scientif.*, II, 47.
DŒPPING. Liége. *Revue scientif.*, XIV, 248.
DONOVAN. Acide malique. *Ann. de chim. et de phys.*, I, 281.
DUMAS (J.). Sang. *Ann. de chim. et de phys.*, XVIII, 280.
— Alcaloïdes. *Ibid.*, XXIV, 163.
— Éther. *Ibid.*, XXXVI, 294.
— Éthers composés. *Ibid.*, XXXVII, 15.
— Oxamide. *Ibid.*, XLIV, 129; LIV, 244.
— Urée. *Ibid.*, XLIV, 273.
— Liqueur des Hollandais. *Ibid.*, XLVIII, 185.
— Hydrogènes carbonés. *Ibid.*, XLVIII, 430.
— Acétone. *Ibid.*, XLIX, 208.
— Hydrogènes carbonés. *Ibid.*, L, 182.
— Camphre et huiles essentielles. *Ibid.*, L, 225.
— Acide pyrocitrique. *Ibid.*, LII, 295.
— Camphres artificiels. *Ibid.*, LII, 400.
— Essence de girofle, indigo, acide picrique, *Ibid.*, LIII, 164.
— Essence de moutarde. *Ibid.*, LIII, 181.
— Éther oxichlorocarbonique, oxaméthane, éther oxalique, oxaméthane. *Ibid.*, LIV, 225.
— Chloral, chloroforme, bromoforme, etc. *Ibid.* LVI, 113.
— Essence de cannelle, acide hippurique, acide sébacique. *Ibid.*, LVII, 305.
— Hydrate d'essence de térébenthine. *Ibid.*, LVII, 334.
— Esprit de bois et dérivés. *Ibid.*, LVIII, 5; LXI, 193.

Digitized by Google

DUMAS (J.). Éthal et dérivés. *Ann. de chim. et de phys.*, LXII, 5.
— Indigo et dérivés. *Ibid.*, LXIII, 265 ; nouv. série, II, 208.
— Huile de spiræa. *Ibid.*, LXIX, 326.
— Acide chloracétique. *Ibid.*, LXXIII, 73.
— Acides carbovinique et carbométhylique. *Ibid.*, LXXIV, 5.
— Action des alcalis sur les alcools, les éthers, etc. ; acide valérianique, éthalique. *Ibid.* LXXIII, 113.
— Cérosie. *Ibid.*, LXXV, 222.
— Poids atomique du carbone. *Ibid.*, nouv. série, I, 5.
— Tartrates. *Ibid.*, nouv. série, V, 353.
— Matières azotées de l'organisation. *Ibid.*, nouv. série, VI, 385.

E

ERDMANN (O.-L.). Peucédanine. *Ann. der chem. u. Pharm.*, XXXII, 309
— Acide saccharique (oxalhydrique). *Ann. de chim. et de phys.*, LXIV, 254.
— Indigo. *Ibid.*, nouv. série, III, 355.
— Bois de Campêche. *Revue scientif.*, X, 340.
— Salicine et phlorizine. *Répertoire de chim.*, nouv. série, I, 120.
ETTLING. Salicyle. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, I, 490.

F

FARADAY. Acide sulfonaphtalique. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXIV, 164.
— Décomposition des huiles par la chaleur. *Ibid.*, XXX. 263.
— Chlorures de carbone. *Ibid.*, XVI, 85 ; XVIII, 48 ; XVIII, 256.
FEHLING. Acide fulminique. *Répert. de chim.*, V, 246.
— Acide sulfobenzoïque. *Ibid.* V, 282.
— Benzamide. *Ibid.*, V, 308.
— Acide sulfosuccinique. *Revue scientif.*, VI, 274.
— Baume de copahu. *Ibid.*, VII, 378.
— Isomères de l'aldéhyde. *Répert. de chim.*, 2e série, I.
FRANCIS. Coque du Levant. *Revue scientif.*, XI, 41.
FRÉMY. Saponine. *Ann. de chim. et de phys.*, LVIII, 101.
— Distillation des matières organiques avec la chaux. *Ibid.*, LIX, 5.
— Action de l'acide sulfurique sur les huiles. *Ibid.*, LXV, 113.
— Acide tartrique (action de la chaleur). *Ibid.*, LXVIII, 353.
— Baumes. *Ibid.* LXX, 180.
— Fermentation lactique. *Ibid*, nouv. série, II, 257.
— Cerveau. *Ibid.*, nouv. série, II, 463.
— Acide pectique. *Revue scientif. et indust.*, I, 435.

Digitized by Google

FRÉSÉNIUS. Acide paratartrique. *Revue scientif.*, VIII, 153.
— Cyanure de potassium. *Ibid.*, XIII, 99.
FRITZSCHE. Aniline. *Revue scientif.* IV, 42; XIV, 54.
— Acide urique et dérivés. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXIX, 331; XXXII, 316; XXXII, 315.

G

GAVARRET. Sang. *Voyez* ANDRAL.
GAULTIER DE CLAUBRY. Garance. *Ann. de chim. et de phys.*, XLVIII, 69.
GAY-LUSSAC. Éther. *Ann. de chim. et de phys.*, II, 98; XVI, 102.
— Graisses. *Ibid.*, IV, 71.
— Bleu de Prusse. *Ibid.*, XLVI,, 73.
— Acide oxalique. *Ibid.*, XLVI, 218.
GAY-LUSSAC (Jules). Salicine. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 220; XLVIII, 111.
— Paraffine *Ibid.*, L, 78.
— Acide lactique. LII, 410.
GÉLIS. Tournesol. *Revue scientif.*, VI, 50.
— Acide butyrique. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, XI, 434.
GERHARDT (Charles). Hellénine. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXII, 163.
— Corps copulés. *Ibid.*, LXXII, 184.
— Essence de cumin. *Ibid.*, nouv. série, I, 60, 372.
— Salicine. *Ibid.*, nouv. série, VII, 215.
— Quinoléine. *Ibid.*, nouv. série, VII, 251.
— Essence de valériane et d'estragon. *Ibid.*, nouv. série, VII, 275.
— Oxidation de la cire. *Revue scientif.*, XIII, 362.
— Essence d'anis et d'estragon. *Ibid.*, XIII, 610.
GMELIN (L.). Salive. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXV. 266.
— Esprit de bois. *Répert. de chim.*, IV, 84.
GŒBEL. Harmaline. *Revue scientif.*, VII, 370.
GRAHAM. Oxalates. *Répert. de chim.*, I, 175; II, 1.
GREGORY. Acide urique. *Revue scient. et indust.*, II, 19.
— Sels de méthylène. *Répert. de chim.*, I, 353.
GROS. Sels de platine. *Ann. de chim. et de phys.* LXIX. 204.
GUÉRIN-VARRY. Gommes. *Ann. de chim. et de phys.* XLIX, 248; LI, 222; LVI, 225.
— Acide oxalhydrique. *Ibid.*, LII, 318.
— Fécule. *Ibid.*, LX, 32; LXI, 66.
— Acide tartrovinique. *Ibid.*, LXII, 55.
GUIBOURT. Fécule. *Ann. de chim. et de phys.*, XL, 183.

Digitized by Google

H

HAGEN. Acide malique. *Revue scientif.*, VII, 177.
HAIDLEN. Cyanure de potassium. *Revue scientif.*, XIII, 99.
— Lait de vache. *Ibid.* XIV, 237.
HELLER. Acide rhodizonique. *Répert. de chim.*, III, 134.
HENNELL. Action de l'acide sulfurique sur l'alcool. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXV, 154 et XLII, 77.
HENRY. Hydrogènes carbonés. *Ann. de chim. et de phys.*, XVIII, 72.
— Quinine. *Ibid.*, XXXV, 165.
— Acide quinique. *Ibid.*, XLI, 825.
— Asparagine. *Ibid.*, XLV, 304.
— Oxamide, etc. *Ibid.* XLVI, 190.
HERBERGER. Cétrarine. *Ibid.*, *Répert. de chim.*, I, 112.
HERZOG. Caféine. *Ann. der Chem. und Pharm.*, XXIX, 171.
HESS. Cire des abeilles. *Répert. de chim.*, III, 224.
— Produits pyrogénés. *Ann. de chim. et de phys.*, LXI, 331.
— Résines. *Revue scientif. et indust.*, I, 333; II, 43.
HOFMANN. Huile de houille. *Ann. de chim et de phys.*, nouv. série, IX, 129.
HOUTON-LABILLARDIÈRE. Acide malique. *Ann. de chim. et de phys.*, VIII, 214.
— Acide pyromucique. *Ibid.* IX, 365.

J

JACQUELAIN. Fécule. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXIII, 167.
— Combinaison d'ammoniaque et d'acide sulfurique anhydre. *Ibid.*, nouv. série, VIII, 293.
JACQUEMYNS. Bleu de Prusse. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VII, 295.
JOHNSTON. Paracyanogène. *Répert. de chim.*, II, 162.
JONES. Aliments azotés. *Revue scientif.*, VIII, 48.

K

KANE. Huiles essentielles. *Répert. de chim.*, 2e série, I, 105.
— Composés ammoniacaux. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXII, 225.
— Orseille et tournesol. *Ibid.*, nouv. série, II, 5, 129.
— Graine de Perse. *Ibid.*, VIII, 380.
— Sulfométhylates. *Répert. de chim.*, IV, 98.
— Acétone. *Ibid.*, IV, 131.
— Dumasine. *Ibid.*, V, 323.

KEMP. Mucus. *Revue scientif.*, XI, 399.
KNAPP. Émétique. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXII, 76.
— Acide cyanurique. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIV., 237.
KNOP. Platinocyanures. *Revue scientif.*, XI, 403.
KOLBE. Huile de blé. *Revue scientif.*, VIII, 306.
KONINCK (de). Phlorizine. *Ann. de chim. et de phys.*, LXI, 154.
— Populine. *Revue scientif. et indust.*, I. 332.
KUHLMANN. Éthers. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXIII, 97.
— Garance. *Ann. de chim. et de phys.* XXIV, 225.

L

LAER. Cheveux. *Revue scientif.*, XIV, 209.
LANGLOIS. Action de l'ammoniaque sur le charbon. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, I, 111.
— Matière sucrée du tilleul. *Ibid.*, VII, 348.
LA PROVOSTAYE (F. de). Oxaméthane. *Ann. de chim et de phys.* LXXV, 322.
— Éthal. *Ibid.*, nouv. série, VI, 494.
LASSAIGNE. Rhubarbe. *Ann. de chim. et de phys.*, VIII, 402.
— Calculs. *Ibid.*, IX, 324.
— Acide malique. *Ibid.*, XI, 93.
— Delphine. *Ibid.*, XI, 188.
— Staphysaigre. *Ibid.*, XI, 358.
— Acide urique. *Ibid.*, XIII, 155.
— Allantoïne. *Ibid.*, XVII, 295.
— Salive. *Ibid.*, XIX, 174.
— Acide pyrocitrique. *Ibid.*, XXI, 100.
— Oxide cystique. *Ibid.*, XXIII, 328.
— Sulfure de cyanogène. *Ibid.*, XXXIX, 197.
— Lait. *Ibid.*, XLIX, 31.
— Albumine. *Ibid.*, LXIV, 90.
— Éther stéarique. *Répert. de chim.*, I, 286.
LAURENT (Auguste). Série naphtalique. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIX, 214; LII, 275; LIX, 376; LXI, 113; LXXIV, 26; *Revue scientif.*, VI, 76: XI, 361, XII, 193; XIII, 66, 579; XIV, 74, 313, 556.
— Schiste bitumineux et paraffine. *Ann. de chim. et de phys.*, LIV, 392; LXIV, 321.
— Chlorures et bromures d'hydrogène carboné. *Ibid.*, LIX, 196, LX, 326.

Digitized by Google

LAURENT (Auguste). Série benzoïque. *Ann. de chim. et de phys.*, LIX, 397; LX, 215, LXII, 23; LXV, 192; nouv. série, I, 291.
— Paranaphtaline (anthracène). *Ibid.*, LX, 220; LXXII, 415.
— Série phénique. *Ibid.*, LXIII, 27; LXVI, 315; nouv. série, III, 195; *Revue scientif.*, VI, 65; IX, 5.
— Acide camphorique. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIII, 207.
— Liqueur des Hollandais, éthers. *Ibid.*, LXIII, 377; LXIV, 328; LXVI, 317.
— Acides oléique et élaïdique. *Ibid.*, LXV, 149.
— Éthers des acides gras. *Ibid.*, LXV, 294.
— Acides pinique et sylvique. *Ibid.*, LXV, 324.
— Résines. *Ibid.*, LXVI, 314; LXXII, 383.
— Indigo. *Ibid.*, nouv. série, III, 371, 462; *Revue scientif.*, X, 289.
— Bromure de benzine. *Revue scientif.*, V. 370.
— Essence d'estragon. *Ibid.*, X, 5
— Essence de cannelle., X, 119.
LEBLANC. Éther acétique. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, X, 197.
LECANU. Acide succinique dans les térébenthines. *Ann. de chim. et de phys.*, XXI, 328.
— Corps gras. *Ibid*, XXX, 5; XXXIV, 57; LV, 192.
— Sang. *Ibid.*, XLV, 5; XLVIII, 308; LXVII, 54.
— Urée. *Ibid.*, LXXIV, 90.
LERCH. Acides volatils du beurre. *Journ. de pharm.*, 3e série, VI, 14.
LEWY. Paraffine. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, V, 395.
— Résine de maynas. *Ibid.*, X, 380.
LIEBIG (J.). Fulminates. *Ann. de chim. et de phys.*, XXIV, 294; XXV, 285; XXXII, 316.
— Cyanates. *Ibid.*, XXXIII, 207.
— Acide picrique. *Ibid.*, XXXV, 72; XXXVII, 286
— Indigo. *Ibid.*, XXXV, 269.
— Amer d'aloès. *Ibid.*, XXXVII, 171.
— Acide hippurique. *Ibid.*, XLIII, 188.
— Acide mellitique. *Ibid.* XLIII, 200; LXIII, 125.
— Acide malique. *Ibid.*, XLIII, 259; LII, 434.
— Acide cyanique. *Ibid.*, XLVI, 25.
— Acide camphorique et camphre. *Ibid.*, XLVII, 95.
— Analyse organique. *Ibid.*, XLVII, 147.
— Acide sulfovinique. *Ibid.*, XLVII, 421.
— Alcool et chlore. *Ibid.*, XLVIII, 223; XLIX, 146.
— Sulfate de strychnine et de brucine. *Ibid.*, XLIX, 244.

LIEBIG (J.). Caféine. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIX, 303.
— Série benzoïque. *Ibid.*, L, 334; LI, 273; LXIII, 145; LXIV, 185, 209.
— Narcotine et piperine, *Ibid.*, LI, 441.
— Acide citrique. *Ibid.*, LII, 430.
— Asparagine. *Ibid.*, LIII, 416.
— Acide méconique. *Ibid.*, LIV, 26.
— Éthers. *Ibid.*, LV, 113; LIX, 172; LXIII, 153.
— Mellon, etc. *Ibid.*, LVI, 5.
— Potassium et oxide de carbone. *Ibid.*, LVI, 324.
— Mercaptan. *Ibid.*, LVII, 98.
— Tannin. *Ibid.*, LVII, 117.
— Alcool (produits d'oxidation). *Ibid.*, LIX, 289.
— Acide formobenzoïlique. *Ibid.*, LXII, 135.
— Éther et acide œnanthiques. *Ibid.*, LXIII, 113.
— Acide et éther muciques. *Ibid.* LXIII, 131.
— Acide xanthique. *Ibid.*, LXIII, 133.
— Sucre. *Ibid.*, LXIII, 136.
— Mannite. *Ibid.*, LXIII, 138.
— Acétone. *Ibid.*, LXIII, 142.
— Stéarine. *Ibid.*, LXIII, 146.
— Acides organiques. *Ibid.*, LXVIII, 5.
— Acide urique. *Ibid.*, LXVIII, 225.
— Phénomènes de putréfaction. *Ibid.*, LXXI, 147.
— Matières azotées du règne végétal. *Ibid.*, nouv. série, IV, 186.
— Préparation de l'urée. *Revue scientif.*, V, 290.
— Fabrication du ferrocyanure de potassium. *Ibid.*, VI, 14.
— Fabrication des savons. *Ibid.*, VI, 22.
— Cyanure de potassium. *Ibid.*, VIII, 205.; IX, 354.
— Formation de la graisse. *Ibid.*, IX, 316.
— Bile. *Ibid.*, XV, 59.
— Orcine. *Répert. de chim.*, 2e série, I, 69.
LŒWIG (professeur à Zurich). Huile essentielle d'ulmaire. *Ann. de chim. et de phys.*, LXI, 219.
— Huile essentielle de l'écorce du prunier. *Ibid.*, LXI, 285.
— Liqueur des Hollandais et sulfures. *Revue scientif.*, II, 37.
— Mercaptan et acide nitrique. *Ibid.*, IV, 40.
— Action du potassium sur l'alcool. *Répert. de chim.*, IV, 68.
— Éthyle. *Ibid.*, 2e série, I, 130.
— Anémonine. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXII, 277.
— Essence de persil. *Ibid.*, XXXII, 283.

Digitized by Google

M

MAGNUS. Acide sulfovinique. *Ann. de chim. et de phys.*, LII, 139.
— Sang. *Ibid.*, LXV, 169.
— Sulfate de carbyle et acide éthionique. *Ibid.*, LXXII, 67.
MALAGUTI. Action des acides sur le sucre. *Ann. de chim. et de phys.*, LIX, 407.
— Acide et éther muciques. *Ibid.*, LX, 195 ; LXIII, 36.
— Éther citrique. *Ibid.*, LXIII, 197.
— Ozokérite. *Ibid.*, LXIII, 390.
— Acide et éther camphoriques. *Ibid.*, LXIV, 151.
— Éthers pyrogénés. *Ibid.*, LXIV, 275.
— Éther chloropyromucique. *Ibid.*, LXIV, 275.
— Action du chlore sur les éthers. *Ibid.*, LXX, 337.
— Éther oxalique et dérivés. *Ibid.*, LXXIV, 299.
MANZINI. Cinchovatine. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VI, 127.
MARCHAND (R.-F.). Urée. *Répert. de chim.*, III, 205.
— Sulfovinates. *Ibid.*, IV, 27.
— Formation de l'éther. *Ibid.*, 2e série, I, 64.
— Alcool (action de l'acide sulfurique). *Ann. de chim. et de phys.*, LXIX, 259.
— Éther camphorique. *Ibid.*, LXXIV, 221.
— Éther citrique. *Revue scientif.*, III, 41.
— Asparagine. *Ibid.*, III, 248.
— Acide indigotique. *Ibid.*, XII, 297.
— Salicine et phlorizine. *Répert. de chim.*, 2e série, I, 120.
MARIGNAC. Acide naphtalique, *Revue scientif.*, V, 375 ; X, 51.
MASSON. Alcool (action du chlorure de zinc) *Ann. de chim. et de phys.*, LXIX, 259.
MELSENS. Mannite. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXII, 109.
— Gaz des marais. *Ibid.*, LXXIV, 110.
— Nicotine. *Ibid.*, nouv. série, IX, 465.
— Acide chloracétique. *Ibid.*, X, 233.
— Acide sulfacétique. *Ibid.*, X, 370.
MEYER. Acide élaïdique. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, II, 514.
MILLON. Éther nitrique. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VIII, 233.
— Phénomènes de contact. *Ibid.*, nouv. série, VIII, 280.
MITSCHERLICH. Benzine et dérivés. *Ann. de chim. et de phys.*, LV, 41 ; LVI, 318 ; LVII, 85.
— Éther (formation de l') *Ibid.*, LVI, 433.
— Acide nitro-cinnamique. *Revue scientif.*, V, 109.

Digitized by Google

MULDER. Huiles essentielles et camphres. *Ann. der Chem. u. Pharm.*, XXXI, 69.
— Albumine, fibrine, etc. *Répert. de chim.*, I, 128.
— Pectine et acide pectique. *Ibid.*, 2e série, I, 132.
— Caféine et théine. *Ibid.*, 2e série, I, 140.
— Mucilage. *Ibid.*, 2e série, I, 145.
— Acide nitro-benzoïque. *Ann. de chim. et de phys.*, LXXIV, 75.
— Acide ulmique. *Revue scientif.*, II, 45.
— Essence de casse et de cannelle. *Ibid.*, II, 145 ; *Répert. de chim.*, III, 1.
— Salicine et phlorizine. *Revue scientif.*, III, 52.
— Inuline. *Répert. de chim.*, 2e série, I, 153.

O

ORTIGOSA. Nicotine. *Revue scientif.*, VIII, 210.
— Conine. *Ibid.*, XI, 56.
OPPERMANN. Essence de térébenthine. *Ann. de chim. et de phys.*, XLVII, 225.
— Naphtaline. *Ibid.*, XLIX, 36.
— Cire. *Ibid.*, XLIX, 240.

P

PAGENSTECHER. Essence d'ulmaire. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIX, 331.
PARNELL. Sulfocyanogène. *Revue scientif.*, V, 149.
— Inuline. *Ibid.*, VII, 383.
PAYEN. Huile de dahlia. *Ann. de chim. et de phys.*, XXVI, 335.
— Diastase. *Ibid.*, LIII, 73.
— Mannite. *Ibid.*, LV, 219.
— Amidon. *Ibid.*, LVI, 337; LXI, 355 ; LXV, 225.
— Acétates. *Ibid.*, LXVI, 37.
PÉLIGOT. Benzoate de chaux. *Ann. de chim. et de phys.*, LVI, 59.
— Huile de cannelle, acides hippurique et sébacique. *Ibid.*, LVII, 305.
— Hydrate d'essence de térébenthine. *Ibid.*, LVII, 334.
— Esprit de bois et dérivés. *Ibid.*, LVIII, 5 ; LXI, 193.
— Éthal. *Ibid.*, LXII, 5.
— Lait d'ânesse. *Ibid.*, LXII, 432.
— Sucres. *Ibid.*, LXVII, 113; LXXIII, 103.
— Acide ulmique. *Ibid.*, LXXIII, 208.
— Acide carbovinique, etc. *Ibid.*, LXXIV, 5.
— Thé. *Ibid.*, nouv. série, XI, 129.

Digitized by Google

PELLETAN. Huile de pommes de terre. *Ann. de chim. et de phys.*, XXX, 221.
PELLETIER. Cochenille. *Ann. de chim. et de phys.*, VIII, 250.
— Strychnine. *Ibid.*, X, 142.
— Brucine. *Ibid.*, XII, 113.
— Cévadine. *Ibid.*, XIV, 69.
— Quinquinas. *Ibid.*, XV, 289, 337; XVI, 222.
— Poivre. *Ibid.*, XVI, 337.
— Alcaloïdes. *Ibid.*, XXIV, 163; LXIII, 164.
— Distillation des résines. *Ibid.*, LXVII, 269.
— Distillation du succin. *Ibid.*, nouv. série, IX, 89.
PELOUZE. Graine de moutarde. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIV, 214.
— Salicine. *Ibid.*, XLIV, 220; XLVIII, 111.
— Acides hydrocyanique et formique. *Ibid.*, XLVIII, 395.
— Acide phosphorique et alcool. *Ibid.*, LII, 37.
— Asparagine. *Ibid.*, LII, 90.
— Acide lactique. *Ibid.*, LII, 410.
— Essence de moutarde. *Ibid.*, LIII, 181.
— Tannin, acide gallique. *Ibid.*, LIV, 337; LVII, 423.
— Distillation de l'acide malique. *Ibid.*, LVI, 72.
— Distillation de l'acide tartrique. *Ibid.*, LVI, 297.
— Éther et acide œnanthique. *Ibid.*, LXIII, 113.
— Acide mellitique. *Ibid.*, LXIII, 125.
— Acide et éther muciques. *Ibid.*, LXIII, 131.
— Acide xanthique. *Ibid.*, LXIII, 133.
— Sucre. *Ibid.*, LXIII, 136.
— Mannite. *Ibid.*, LXIII, 138.
— Acétone. *Ibid.*, LXIII, 142.
— Série benzoïque. *Ibid.*, LXIII, 145.
— Corps gras. *Ibid.*, LXIII, 147; LXIX.
— Cyanure de fer. *Ibid.*, LXIX, 40.
— Émétique arsénique, urée, allantoïne. *Ibid.*, nouv. série, VI, 63.
— Acide butyrique. *Ibid.*, XI, 434.
PERSOZ. Cristaux d'essence de térébenthine. *Ann. de chim. et de phys.* XXXI, 442.
— Combinaisons ammoniacales. *Ibid.*, XLIV, 315.
— Garance. *Ibid.*, XLVIII, 69; LI, 110.
— Fécule. *Ibid.*, LII, 72; LVI, 337.
— Diastase. *Ibid.*, LIII, 73.
PÉTROZ. Curare. *Ann. de chim. et de phys.*, XL, 213.
PFAFF. Caféine. *Ann. de chim. et de phys.*, XLIX, 303.

Digitized by Google

PIRIA (R.). Salicine. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIX, 281.
— Tartrates. *Ibid.*, nouv. série, V, 353.
PLANTAMOUR. Baume du Pérou. *Répert. de chim.*, 2e série, I, 77.
PLAYFAIR. Beurre de muscade. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, III, 228.
PLISSON (A.); voyez aussi PELLETIER. Quinine, cinchonine, etc. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXV, 165.
— Asparagine. *Ibid.*, XXXVI, 175; XXXVII, 81; XL, 309.
— Essence de fleurs d'oranger. *Ibid.*, XL, 89.
— Acide quinique. *Ibid.*, XLI, 325.
PORRETT. Prussiates. *Ann. de chim. et de phys.*, I, 120, 132; XII, 372, 378.

R

RADCLIFF. Blanc de baleine et acide nitrique. *Revue scientif.*, XIII, 23.
REDTENBACHER. Acide stéarique. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, II, 188.
— Acide sébacique. *Ibid.*, III, 108.
— Méthionate de baryte. *Revue scient.*, I, 440.
REGNAULT. Liqueur des Hollandais. *Ann. de chim. et de phys.*, LVIII, 301; LXIX, 151.
— Aldéhydène. *Ibid.*, LIX, 358.
— Acide équisétique. *Ibid.*, LXII, 208.
— Acide sulfonaphtalique. *Ibid.*, LXV, 87.
— Gaz oléfiant et acide sulfurique. *Ibid.*, LXV, 98.
— Méthylène. *Ibid.*, LXVI, 106.
— Alcaloïdes. *Ibid.*, LXVIII, 113.
— Sulfamide et acide chlorosulfurique. *Ibid.*, LXIX, 170; LXXI, 445.
— Chlorures de carbone. *Ibid.*, LXX, 104.
— Action du chlore sur les éthers. *Ibid.*, LXXI, 353.
REISET. Phénomènes de contact. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VIII, 280.
ROBIQUET. Liqueur des Hollandais. *Ann. de chim. et de phys.*, I, 337; II, 206.
— Distillation du succin. *Ibid.*, IV, 326.
— Opium. *Ibid.*, V, 275; XXXI, 67; LI, 225.
— Bleu de Prusse. *Ibid.*, XII, 277; XLIV, 279.
— Sulfate de quinine. *Ibid.*, XVII, 316.
— Huile d'amandes amères. *Ibid.*, XXI, 250; XLIV, 352.
— Garance. *Ibid.*, XXXIV, 225; L, 163; LVII, 70; LXIII, 297; LXXIII, 274.

Digitized by Google

ROBIQUET. Orseille. *Ann. de chim. et de phys.*, XLII, 236; LVIII, 320.
— Acide méconique. *Ibid.*, LIII, 425.
— Acide gallique. *Ibid.*, LXIV, 385.
— Acide citrique *Ibid.*, LXV, 68.
— Huile de moutarde. *Ibid.*, LXXII, 328.
ROCHLEDER. Hydrobenzamide. *Revue scientif.*, VIII, 176.
— Caséum. *Ibid.*, XIV, 257.
RONALDS. Cire et acide nitrique. *Revue scientif.*, XII, 323.
ROSE (Henri). Sels ammoniacaux. *Ann. de chim. et de phys.*, LXII, 308.
— Sulfate et sulfite d'ammoniaque anhydre. *Ibid.*, LXII, 389, 407, LXXV, 388.
— Résine élémi. *Revue scientif. et indust.*, I, 169.
RUNGE. Garance. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIII, 282.

S

SCHERER (Jos.). Recherches physiologiques. *Revue scientif.*, VIII, 1, X, 36.
SCHIEL. Sanguinarine. *Revue scientif.*, XI, 396.
SCHRADER. Huile de grains. *Ann. de chim. et de phys.*, VI, 88.
SCHUNCK. Aloès. *Revue scientif.*, VII, 231.
— Matières colorantes. *Ibid.*, VIII, 325.
SCHWEIZER. Essence de carvi. *Revue scientif.*, VIII, 185.
SERBAT. Acide succinique. *Ann. de chim. et de phys.*, XXI, 328.
SERTUERNER. Opium. *Ann. de chim. et de phys.*, V, 21.
SÉRULLAS. Hydriodure de carbone. *Ann. de chim. et de phys.*, XX, 163; XXII, 172; XXII, 222; XXV, 311.
— Iodure et chlorure de cyanogène. *Ibid.*, XXVII, 184; XXXV, 291, 337; XXXVIII, 370.
— Hydrobromure de carbone. *Ibid.*, XXXIV, 195; XXXIX, 225.
— Action de l'acide sulfurique sur l'alcool. *Ibid.*, XXXIX, 152.
— Éther hydriodique. *Ibid.*, XLII, 119.
— Iodure et chlorure d'azote. *Ibid.*, XLII, 200.
— Éthérification. *Ibid.*, XLII, 223.
— Alcaloïdes. *Ibid.*, XLV, 274.
SIMON (J.-F.). Caséine et caséates. *Revue scientif.*, III, 214.
SIMONIN. Action du chlore sur la gomme. *Ann. de chim. et de phys.*, L, 319.
SMITH. Blanc de baleine. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VI, 40.
SOUBEIRAN. Cubébine. *Journ. de pharm.*, juin 1839, 355.
— Crème de tartre soluble. *Ibid.*, avril 1839.
— Acide tartrique. *Ibid.*, XXV, 737.

Digitized by Google

SOUBEIRAN. Camphènes. *Journ. de pharm.*, janvier 1840, 1 ; février 1840, 65.
STAS. Phlorizine. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIX, 367.
— Action des alcalis sur les alcools, etc. *Ibid.*, LXXIII, 113.
— Poids atomique du carbone. *Ibid.*, nouv. série, I, 5.
STENHOUSE. Essence d'oliban et d'élémi. *Revue scientif.*, III, 349.
— Acide pyrogallique. *Ibid.*, XIII, 372.
STHAMER. Cire du Japon. *Revue scientif.*, XII, 425.
SVANBERG. Cachou. *Répert. de chim.*, I, 103.

T

THAULOW. Acide saccharique. *Ann. de chim. et de phys.*, LXIX, 52.
— Acide citrique. *Répert. de chim.*, 2e série, I, 73.
— Acide rhodizonique. *Ibid.*, V, 325.
THOMSON. Résine corrodée. *Ann de chim. et de phys.*, nouv. série, IX, 499.
TILLEY. Huile de ricin. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, III, 113.
TROMMER. Sucre, dextrine, gomme. *Revue scient.*, VII, 368.

V

VAUQUELIN. Sang. *Ann. de chim. et de phys.*, I, 9.
— Acide malique. *Ibid.*, VI, 337.
— Cyanogène. *Ibid.*, IX, 113.
— Acide pectique. XLI, 46.
VŒHLER. Acide cyanique. *Ann. de chim. et de phys.*, XX, 353 ; XXVI, 196 ; XLVI ; *Revue scientif.*, XIV, 236.
— Urée. *Ann. de chim. et de phys.*, XXXVII, 330 ; XLIII, 64.
— Acide mellitique. *Ibid.*, XLIII, 200 ; nouv. série, II, 69.
— Acide sulfovinique. *Ibid.*, XLVII, 421.
— Cyanogène. *Ibid.*, XLIX, 20.
— Série benzoïque. *Ibid.*, LI, 273 ; LXIV, 185.
— Acide urique. *Ibid.*, LXVIII, 225.
— Éther hydrotellurque. *Ibid.*, LXXV, 215.
— Acide quinique. *Revue scientif.*, XIV, 133.
VŒLKEL. Acide sulfocyanhydrique. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, X, 239.
— Cyanogène et hydrogène sulfuré. *Revue scientif.*, VII, 372.
VOGEL (Jean). Curcumine. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, VIII, 380.

Digitized by Google

W

WALTER (Ph.). Distillation des résines. *Ann. de chim. et de phys.*, LXVII, 269.
— Essence de menthe. *Ibid.*, LXXII, 83.
— Acide camphorique. *Ibid.*, LXXIV, 38; LXXV, 212; nouv. série, IX, 177.
— Cire fossile. *Ibid.*, LXXV, 215.
— Essence de cèdre. *Ibid.*, nouv. série, I, 498; VIII, 354.
— Distillation du succin. *Ibid.*, IX, 89.
WARRENTRAPP. Corps gras. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, II, 497, 504.
— Détermination de l'azote. *Ibid.*, nouv. série, IV, 229.
WIGGERS. Cristaux d'essence de térébenthine. *Revue scientif.*, I, 441.
— Quassite. *Répert. de chim.*, II, 235.
WILL. Détermination de l'azote. *Ann. de chim. et de phys.*, nouv. série, IV, 229; VIII, 216.
— Essence de rue. *Revue scientif.*, IV, 35.
— Éther vératrique. *Ibid.*, V, 108.
WOSKRESENSKY. Théobromine. *Revue scientif.*, VIII, 304.
— Gaz oléfiant et acide sulfurique anhydre. *Répert. de chim.*, V, 166.
— Acide quinique. *Ibid.*, V, 233.

Z

ZEISE. Mercaptan. *Ann. de chim. et de phys.*, LVI, 87.
— Acide xanthique. *Ibid.*, LXII, 106.
— Chlorure combustible de platine. *Ibid.*, LXIII, 411.
— Acétone, action du deutochlorure de platine. *Ibid.*, LXXII, 43.
— Acétone, action du phosphore. *Ibid.*, nouv. série, VI, 507.
— Fumée de tabac. *Ibid.*, IX, 115.
— Sulfocyanhydrate d'ammoniaque. *Ibid.*, IX, 121.
ZININ. Essence d'amandes amères. *Revue scientif.*, III, 44.
— Décomposition des corps nitrogénés par l'hydrogène sulfuré. *Ibid.* XII, 285.

FIN DE LA TABLE DES SOURCES.

TABLE GÉNÉRALE

PAR ORDRE ALPHABÉTIQUE DES MATIÈRES

CONTENUES DANS LES TOMES I, II ET III

DU

TRAITÉ DE CHIMIE ORGANIQUE,

Par J. LIEBIG.

(Le chiffre romain indique le volume, et le chiffre arabe la page.)

A

Absinthe, II, 435.
Acétal, I, 379.
Acétates, I, 386.
Acétone, I, 457.
Acétyle, I, 375; III, 404.
Acides. (Les acides qu'on ne trouvera pas sous cette rubrique, sont à chercher sous celle de leurs sels respectifs.)
— (Théorie des), I, 6.
Acide acrylique, III, 476.
— adipique, II, 227.
— aldéhydique, I, 383.
— allantoïque, I, 208.
— alloxanique, I. 212.
— aloérétinique, II, 540.
— althionique, I, 373.
— ambréique, II, 297.
— ampélique, III, 183.
— amygdalique, I, 274.
— anémonique, II, 371.
— angélique, III, 433.
— anilique, II, 530.
— anisique, II, 157.
— anthranilique, II, 535.
— apocrénique, III, 59.
— arséniovinique, I, 343.
— aspartique, II, 547.
— atropique, II, 249.
— azoléique, II, 230.
— benzilique, I, 270.
— benzoïque, I, 239; III, 366.
— benzo-sulfurique, I, 261.
Acide bilique, III, 294.
— bromo-benzoïque, I, 258.
— brunolique, III, 114.
— butyrique et ses dérivés, III, 437.
— cahincique, II, 426.
— caféique, II, 248.
— campholique, II, 143.
— camphorique, II, 136; III, 457.
— carbazotique, II, 531.
— carbolique, III, 86.
— caséique, III, 228.
— céraïque, II, 305.
— cétylique, II, 178.
— cévadique, II, 133.
chélidonique, II, 245.
— chloracétique, I, 436.
— chlorindoptique, II, 514.
— chlorisatique, II, 515.
— chlorocyanhydrique, 134.
— chlorophénésique, etc. III, 92.
— chloroprotéeux, III, 267.
— chlorosalicylique, I, 297.
— chlorovalérisique et chlorovalérosique, II, 150.
— chloroxalovinique, III, 401.
— chloroxicarbonique, I, 113.
— cholanique, III, 310.
— cholestérique, II, 296.
— cholinique, III, 304.
— cholique, III, 309.
— choloïdique, III, 301.
— chrysammique, II, 541.
— chrysanilique, II, 534.
— chrysolépique, II, 544.
— cinnamique, I, 283.

Acide citraconique, II, 37.
— citridique, II, 48.
— citrique, II, 36.
— cocognidique, II, 250.
— cocinique, II, 172.
— conique, II, 250.
— coumarique, III, 488.
— crénique, III, 58.
— crotonique, II, 135.
— cuminique, II, 162.
— cyanhydrique, I, 139.
— cyanique, I, 124; III, 564
— cyanurique, I, 129.
— cyanylique, I, 192.
— delphinique, II, 132.
— dialurique, I, 230.
— draconique, II, 347.
— élaïdique, II, 221.
— ellagique, II, 27.
— érythrique, I, 210.
— éthalique, II, 178.
— éthéro-sulfurique, I, 331.
— éthionique, I, 367.
— eugénique, II, 168.
— fellanique, III, 311.
— fellique, III, 311.
— formobenzoïlique, I, 251.
— fungique, II, 249.
— glucique, I, 506.
— hippurique, I, 254, III, 326.
— hircique, II, 131.
— hydroléique, II, 238.
— hydromargarique, II, 238.
— hydrosulfobenzidique, I, 261.
— hydrosulfobenzoïque, I, 256.
— isatique, II, 511.
— iséthionique, I, 367.
— itaconique II, 54.
— japonique, II, 33.
— kramérique, II, 247.
— lactique, I, 534.
— lactucique, II, 249.
— lampique, I, 383.
— lipique, II, 229.
— lithofellique, III, 312.
— margarique, II, 179.
— margaritique, II, 133.
— méchloïque, II, 466.
— méconique, III, 426.
— mélangallique, II, 25.
— mélanique, I, 295.
— mélassique, I, 507.
— mellonhydrique, I, 189.
Acide mésoxalique, I, 214.
— métamargarique, II, 240.
— métapectique, III, 36.
— méthionique, I, 372.
— mimotannique, II, 33.
— mucique, I, 518.
— mycomélinique, I, 216.
— myristique, II, 173.
— naphtalique, III.
— nitro-anisique, II, 158.
— nitro-benzoïque, II, 326.
— nitro-cinnamique, II, 332.
— nitro-leucique, III, 268.
— nitro-phénésique, etc., III, 94.
— nitro-phlorétique, I, 307.
— nitro-picrique, II, 531; III, 94.
— nitro-salicylique, I, 299; III.
— œnanthique, II, 159.
— œnanthylique, II, 234.
— oléophosphorique, III, 317.
— oxalovinique, I, 351.
— oxalurique, I, 218.
— palmique, II, 235.
— palmitique, II, 176.
— parabanique, I, 217.
— paratartrique, II, 105.
— pectique, III, 35.
— persulfocyanhydrique, I, 193.
— phlorétique, I, 307.
— phocénique, II, 132.
— phosphomésitique, I, 467.
— phosphovinique, I, 342.
— pimarique, II, 386.
— pimélique, III, 226.
— pinique, II, 384.
— prussique, I, 139.
— purpurique, I, 231.
— pyrocitrique, II, 54.
— pyrogallique, II, 23.
— pyromucique, I, 522.
— pyrotartrique, II, 99.
— quinique, III, 434.
— racémique, II, 105.
— rhodizonique, II, 117.
— ricinique, II, 233.
— roccellique, II, 161.
— rosolique, III, 114.
— rubinique, II, 33.
— saccharique, I, 509.
— sacchulmique, I, 504.
— salicyleux, I, 291.
— salicylique, I, 296; II, 327; III, 372.

Google

Acide saponique, II, 458.
— sébacique, II, 218.
— solanique, II, 250.
— spiroïlhydrique, I, 291.
— spiroïlique, I, 299.
— succinique et ses dérivés, III, 463.
— sulfacétique, III, 404.
— sulfacétylique, I, 452.
— sulfindigotique, II, 503.
— sulfobenzidique, I, 261.
— sulfocamphorique, II, 149.
— sulfocyanhydrique, I, 181.
— sulfoglycérique, I, 601.
— sulfolignique, III, 48.
— sulfomésitylique, I, 465.
— sulfophénique, III, 91.
— sulfopurpurique, II, 503.
— sulfosaccharique, I, 501.
— sulfonivique, I, 331.
— sylvique, II, 384.
— tanacétique, II, 249.
— tannique, II, 10.
— tartralique, II, 97.
— tartrélique, II, 97.
— tartrique, II, 59; III, 432.
— thionurique, I, 221.
— ulmique, III, 54.
— uramilique, I, 226.
— urique, I, 204.
— valérique, I, 150; II, 597.
— végétosulfurique, III, 48.
— vératrique, II, 134.
— xanthique, I, 353.
Aconitates, II, 48.
Aconitine, II, 622.
Acroléine, II, 257; III, 475.
Albumine animale, III, 250.
— végétale, III, 199.
Alcargène, I, 475.
Alcarsine, I, 470.
Alcool, I, 315.
— amilique, I, 593.
— mésitique, I, 457.
Aldéhyde, I, 376.
— mésitique, I, 457.
Alizarine, II, 422.
Allantoïne, I, 208.
Alloxane, I, 210.
Alloxantine, I, 227.
Aloès, II, 538.
Amalgame d'ammonium, I, 39.
Amanitine, II, 469.
Ambréine, II, 297.
Amides, I, 86.
Amidon, III, 1.
Ammeline, I, 198.
Ammélide, I, 200.
Ammonium, III, 357.
Ammoniaque, I, 15.
Ampéline, III.
Amygdaline, I, 272.
Amyle, I, 592, III, 423.
Angélicine, III, 500.
Anémonine, II, 371.
Anilamide, III, 385.
Aniline (voy. Kyanol), II, 561.
Anisoïne, II, 335.
Anisol, II, 59.
Antiarine, II, 449.
Apiine, III, 42.
Apirine, II, 641.
Aposépédine, III, 228.
Arabine, III, 23.
Aricine, II, 589.
Arthanitine, II, 461.
Asarine, II, 370, 655.
Asparagine, II, 546.
Asphalte, III, 192.
Assolements, *Introd.* CXLII.
Atropine, II, 614.
Azadirine, II, 639.
Azobenzide, I, 262.
Azobenzoïde, I, 272.
Azobenzoïdine, II, 325.
Azobenzoïle, I, 265.
Azotide benzoïlique, I, 266.

B

Bassorine, II, 28.
Baume de la Mecque, II, 390.
— de Tolu, II, 390.
— du Pérou, I, 286; II, 390.
Bébéerine, II, 639.
Benjoin, II, 389.
Benzamide, I, 249.
Benzène, I, 257.
Benzhydramide, I, 265.
Benzile, I, 270, 602.
Benzimide, I, 267; II, 326.
Benzine, I, 259.
Benzoate d'hydrure de benzoïle, I, 253.
Benzoates, I, 242.
Benzoène, II, 390.
Benzoïle, I, 239; III, 366.
Benzoïne, I, 268.
Benzole, I, 259.

Digitized by Google

Benzone, I, 264.
Berbérine, II, 645.
Bergaptène, II, 350.
Beurre de cacao, II, 289.
— de coco, II, 290.
— de galam, II, 291.
— de muscade, II, 289.
— de palme, II, 290.
Bile, III, 290.
Bisuccinamide, II, 207.
Bisulfhydramide, I, 98.
Bisulfure d'éthyle, I, 328.
Blanc de baleine, II, 293.
Bleu de Prusse, I, 162.
Bornéène, III, 484.
Brésiline, II, 247.
Bromal, I, 441, III, 379.
Bromaniloïde, III, 501.
Bromoforme, I, 578.
Bromosamide, I, 299.
Bromure de cyanogène, I, 178.
Bronaphtase, etc., III, 117.
Brucine, II, 631.
Bryonine, II, 447.
Butyramide, III, 446.
Butyrates, II, 126, III, 443.
Butyrine, III, 446.
Butyronitrates, III, 452.
Buxine, II, 641.

C

Cachou, II, 33.
Cacodyle et dérivés, I, 477; III, 409.
Cacoplatyle, III, 416.
Caféine, II, 650.
Calculs biliaires, III, 312.
— vésicaux, III, 331.
Camphogène, II, 149.
Camphre, II, 145.
Camphrone, II, 149.
Cantharidine, II, 372.
Caoutchouc, II, 374.
Capnomore, III, 80.
Caprates, II, 130; III, 455.
Caproates, II, 130; III, 455.
Caramel, I, 508.
Carapine, II, 637.
Carbamide, I, 114.
Carbovinates, I, 348.
Carmine, II, 537.
Carotine, II, 408.
Carthame, II, 413.
Cartilage, III, 276.
Caryophylline, II, 170.
Caséine animale, III, 239.
— végétale, III, 202.
Castine, II, 641.
Castorine, II, 298.
Catéchine, II, 33.
Cathartine, II, 448.
Cédririte, III, 82.
Centaurine, II, 435.
Cérébroléine, III, 317.
Cérine, II, 299.
Cérosie, II, 304.
Cerveau, III, 314.
Cétène, I, 591.
Cétine, II, 293.
Cétrarine, II, 441.
Cétyle, I, 588, III, 391.
Chæophylline, II, 642.
Chélérithrine, II. 605.
Chélidonine, II. 603.
Chélidoxanthine, II, 417.
Chica, II, 420.
Chiococcine, II, 625.
Chitine, III, 258.
Chlonaphtase, etc., III, 117.
Chloral, I, 431.
— mésitique, I, 468.
Chloramide de mercure, I, 90.
— de platine, I, 99, III, 360.
Chloramilal, I, 598.
Chloranilam, II, 519.
Chloranile, II, 518.
Chlorarsine, I, 474.
Chloréthéral, I, 426.
Chlorindatmite, II, 514.
Chlorisathyde, II, 517.
Chlorisatine, II, 515.
Chlorobenzine, I, 263.
Chlorobutyrène, III, 453.
Chlorocinnose, I, 285.
Chlorocyanure d'ammoniaque, I, 177.
Chloroforme, I, 576.
Chlorosalicine, I, 303.
Chlorosamide, I, 298.
Chloroxaméthane, III, 401.
Chlorure d'aldéhydène, I, 446.
— de benzine, I, 263.
— de benzoïle, I, 247.
— de cyanogène, I, 176.
— de méthyle, I, 544.
— de naphtaline, III, 117.
— de ptéléyle, I, 469.
— de salicyle, I, 297.
— d'éthyle, I, 322.

Digitized by Google

Chlorures et ammoniaque, voy. ammoniaque.
Chlostilbase. III, 371.
Cholestérine, II, 295; III, 318.
Chondrine, III, 276.
Chromocyanogène et chromocyanures, I, 174.
Chrysène, III, 83.
Chyme, III, 319.
Cicutine, II, 642.
Cinchonine, II, 585.
Cinchovatine, III, 502.
Cinnaméine, I, 287.
Cinnamène, II, 333.
Cinnamyle, I, 280.
Cire des abeilles, II, 298.
— du Japon, II, 303.
— du Myrica, II, 303.
Citrates, II, 36.
Classification, I, 11.
Cnicine, III, 499.
Cobaltocyanogène et Cobaltocyanures, I, 172.
Codéine, II, 597.
Colchicine, II, 621.
Colleforte, III, 277.
Colocynthine, II, 446.
Colophène, II, 314.
Colostrum, III, 249.
Columbine, II, 452.
Coménates, II, 7; III, 431.
Conine, II, 565.
Contagions, voy. *Introd.* CLXX.
Convolvuline, II, 644.
Corne, III, 254.
Cornine, II, 445.
Corps gras neutres, II, 251; III, 471.
Corydaline, II, 636.
Coumarine, II, 358; III, 488.
Créosote, III, 69.
Croconates, I, 119.
Crotonine, II, 640.
Cubébin, II, 467.
Culture des végétaux, voy. *Introd.* CXXII.
Cumène, II, 164.
Cuminol, II, 166.
Curarine, II, 635.
Curcumine, II, 406; III, 491.
Cusparine, II, 638.
Cyamélide, I, 139.
Cyanates, I, 124.
Cyanobenzile, I, 272.
Cyanogène, I, 123. III, 364.
Cyanurates, I, 129.
Cyanures, I, 139.
Cymène, II, 167.
Cynapine, II, 641.
Cystine, I, 238.
Cystisine, II, 448.

D

Daphnine, II, 444, 638.
Daturine, II, 612.
Delphine, II, 623.
Dextrine, III, 10.
Diastase, III, 212.
Digitaline, II, 643.
Distillation sèche, I, 5.
Draconine, II, 417.
Dyslyisne, III, 307.

E

Elaène, II, 245.
Elaldéhyde, I 382.
Elatérine, II, 446; III, 498.
Emétine, II, 624.
Emétique, II, 85.
Emplâtres, II, 268.
Emulsine, III. 202
Engrais, voy. *Introd.* CXLII.
Eponges, III, 256.
Equisétates, II, 48.
Ergotine, II, 456.
Erythrine, II, 481.
Erythrophylle, II, 428.
Esculine, II, 431.
Esenbeckine, II, 642.
Esprit de bois, I, 541.
— de vin (fabricat.), III, 215.
— pyroacétique, I, 457.
Essence d'absinthe, II, 346.
— d'acacia, II, 360.
— d'acorus, II, 355.
— d'ail, II, 367.
— d'amandes amères, I, 245 II, 324.
— d'aneth, II, 335.
— d'anis, II, 334; III, 479.
— d'armoise, II, 347.
— d'aspic, II, 343.
— d'assa fœtida, II, 367; III, 489.
— de badiane, II, 335.
— de basilic, II, 344.
— de bergamote, II, 350.
— de bigarade, II, 322.

Digitized by Google

Essence de bois de Rhodes, II, 352.
— de bouleau, II, 358; III, 486.
— de cajeput, II, 353.
— de camomille, II, 345; III, 478.
— de cannelle, II, 328; I, 282.
— de cardamome, II, 354.
— de carvi; II, 337.
— de cascarille, II, 356.
— de cédrat, II, 320.
— de cèdre, II, 355.
— de citron, II, 320.
— de cochléaria, II, 366.
— de copahu, III, 322.
— de coriandre, II, 338.
— de cubèbes, II, 323.
— de culilaban, II, 349.
— de cumin, II, 165, 338.
— de cyprès, II, 358.
— de dahlia, II, 359.
— de l'écorce de Winter, II, 358.
— d'élémi, II, 318.
— d'estragon, II, 346; III, 479.
— de fenouil, II, 336.
— de fernambouc, II, 358.
— de galanga, II, 354.
— de galbanum, II, 357.
— de genièvre, II, 317.
— de girofle, II, 333, 168.
— de géranium, II, 352.
— de houblon, II, 367.
— de laurier, II, 348.
— de lavande, II, 342.
— de limette, II, 351.
— de marjolaine, II, 342.
— de marum, II, 345.
— de macis, II, 354.
— de mélisse, II, 342.
— de menthe crépue, II, 341.
— de menthe poivrée, II, 339.
— de menthe verte, II, 341.
— de mille feuilles, II, 345.
— de moutarde, II, 361.
— de muguet, II, 360.
— de muscade, II, 353.
— de myrica, II, 360.
— de myrrhe, II, 357.
— de néroli, II, 321.
— de péchurim, II, 349.
— de persil, II, 336.
— de peuplier, II, 358.
— de phellandrie, II, 336.
— de pimpinelle, II, 338.
— de poivre, II, 323.
Essence de pouliot, II, 341.
— de raifort, II, 366; III, 490.
— de reine des prés, II, 327 (voy. salicyle).
— de romarin, II, 343.
— de roses, II, 351.
— de rue, II, 356.
— de sabine, II, 318.
— de sassafras, II, 348; III, 481.
— de sauge, II, 345.
— de serpolet, II, 345.
— de styrax, II, 319.
— de semen-contra, II, 346.
— de styrax, II, 319.
— de sureau, II, 359.
— de tanaisie, II, 347.
— de térébenthine, II, 383.
— de thé, 359.
— de thym, II, 344.
— de thudja, II, 358.
— de tilleul, II, 359.
— de tonka, II, 354; III, 487.
— de valériane, II, 355; III, 482.
— d'hysope, II, 345.
— d'oliban, II, 357.
— d'origan, II, 342.
— d'ulmaire, I, 300.
Ethal, I, 588.
Ether, I, 308.
— acétique, I, 398; III, 396.
— benzoïque, I, 357.
— carbonique, I, 348. III, 394.
— chloroxalique, III, 400.
— chloruré, I, 425.
— chloruré du méthylène, I, 579.
— cuminique, II, 164.
— cyanique, I, 356.
— hippurique, I, 358.
— hydriodique, I, 324.
— hydrobromique, I, 323.
— hydrochlorique, I, 322.
— hydrosulfurique, I, 325.
— indigotique, III, 390.
— méthylique, I, 540.
— nitreux, I, 344.
— nitrique, III, 392.
— œnanthique, II, 161.
— oxalique, I, 349.
— oxichlorocarbonique, I, 359.
— salicylique, III, 388.
— succinique, III, 395.
Ethérène, I, 444.
Ethérine, I, 366.
Ethérole, I, 366.

Ethyle, I, 308; III, 392.
Eugénine, II, 171.
Eupatorine, II, 643.
Euphorbine, II, 389.
Eupione, III, 79.
Excréments, III, 325.

F

Ferment, III, 209.
Fermentation, voy. *Introd.* XVII.
— alcoolique, I, 528.
— visqueuse, I, 532.
Ferricyanogène et Ferricyanures, I, 169.
Ferrocyanogène et Ferrocyanures, I, 155.
Fibrine animale, III, 237.
— végétale, III, 200.
Force catalytique, voy. *Introd.* XIII.
Formiates, I, 564.
Formométhytal, I, 562.
Formyle, I, 561.
Fraxinine, II, 464.
Fulminates, I, 130.
Fumaramide, II, 121.
Fumarates, II, 119.
Fumarine, II, 639.
Fungine, III, 207.

G

Gaïacine, II, 460.
Gallates, II, 18.
Garance, II, 420.
Gaulthérates, III, 578.
Gaulthérilène, III, 387.
Gaz de l'huile, II, 258.
Gaz oléfiant, I, 444.
Gélatine, III, 277.
Gentianin, II, 433.
Glaucine, II, 607.
Glaucopicrine, II, 609.
Gliadine, III, 207.
Globuline, III, 337.
Glucose, I, 491.
Gluten, III, 207.
Glutine végétale, III, 207.
Glycérine, I, 599.
Glycéryle, I, 599.
Glycyrrhizine, III, 42.
Gomme gutte, II, 407.
Gommes, III, 23.
Goudron minéral, III, 192.
Graine d'Avignon, II, 414.
Graisse de porc, II, 293.
Guano, III, 331.
Guaranine, II, 650.

H

Hatchétine, III, 186.
Hellénine, II, 368.
Hématéine, II, 426; III, 496.
Hématosine, III, 342.
Hématoxyline, voy. Hématine.
Hespéridine, II, 444.
Houille (distil. sèche), III, 85.
Huile chloralcoolique, I, 439.
— chlorométhylique, I, 584.
— d'amandes, II, 187.
— de chenevis. II, 281.
— de concombre, II, 282.
— de croton, II, 282.
— de dauphin, II, 293.
— de foie de morue, II, 283.
— de fougère, II, 288.
— de laurier, II, 289; III, 473.
— de marsouin, II, 293.
— de noix, II, 281.
— de pied de bœuf, II, 289.
— de poisson, II, 283.
— de pommes de terre, I, 592; (Voy. Amyle)
— d'épurge, II, 282.
— de ricin, II, 288.
— de vin, I, 364.
— d'œillet, II, 281.
— d'œufs, II, 288.
— d'olive, II, 286.
— du gaz oléfiant, I, 448.
Huiles essentielles, II, 306; III, 478.
— grasses, II, 251.
— grasses siccatives, II, 277.
— non siccatives, II, 284.
Humboldite, II 103.
Humine, III, 55.
Humus, voy. *Introd.* LXVI.
Hydramide, I, 15.
Hydrate d'hydrure de benzoïle, I, 253.
Hydrobenzamide, I, 264.
Hydrobenzoïnamide, I, 269.
Hydrure d'acétyle, I, 444.
— de benzoïle, I, 245; II, 236.
— de cinnamyle, I, 284.
— de salicyle, I, 291.
— de sulfobenzoïle, II, 324.

Digitized by Google

Hyoscyamine, II, 610.

I

Iamaïcine, II, 646.
Idrialine, III, 188.
Iervine, II, 634.
Ilicine, II, 443.
Impératorine, II, 463.
Indigo, II, 491.
Inuline, III, 15.
Iodoforme, I, 578.
Iodure de cyanogène, I, 179.
Isathyde, II, 512.
Isatine, II, 510.
Iuglandine, II, 445.

K

Kaempféride, II, 468.
Kyanol, III, 98.

L

Lactine, I, 515.
Lactucine, II, 445.
Ladanum, II, 395.
Lait, III, 243.
Lapathine, II, 445.
Laurine, II, 349.
Lécanorine, II, 473.
Légumine, III, 260.
Léiocorne, III, 11.
Leucine, III, 268.
Leukol, III, 109.
Levure de bière, III, 224.
Lichénine, III, 16.
Lie, III, 224.
Ligneux, III, 45.
Lignites, voy. *Introd.* LX.
Lignone, I, 586 ; III, 60.
Lilacine, II, 443.
Limonine, II, 642.
Liqueur de Cadet, I, 470.
— des Hollandais, I, 448.
Liriodendrine, II, 439.
Lupuline, II, 454.
Lutéoline, II, 411.
Lymphe, III, 333.

M

Malates, II, 109.
Maléates, II, 117.
Mannite, I, 533.
Margaramide, III, 471.
Margarates, II, 180.
Margarine, II, 181.
Margarone, II, 195.
Mastic, II, 395.
Matières colorantes, II, 406; III, 491.
Méconates, II, 2.
Méconine, II, 464.
Médulline, III, 50.
Mélam, I, 193.
Mélamine, I, 196.
Mélampyrine, II, 464.
Mellitates, I, 120.
Mellon, I, 188.
Mellonures, I, 190.
Ménispermine, II, [illegible].
Ményanthine, II, 435.
Mercaptan, I, 325, 602.
Mercure soluble d'Hanheman, I, 66.
Mésite, III, 64.
Mésitdylène, I, 461.
Métacéchlorplatine, I, 463.
Métacétone, I, 309.
Métaldéhyde, I, 382;
Métamorphoses, voy. *Introd.* XI.
Méthol, III, 66.
Méthylal, I, 562.
Méthyle, I, 539; III, 374.
Miasmes, voy. *Introd.* CLXX.
Middletonite, III, 187.
Morin, II, 412.
Morphine, II, 591.
Mucilage, III, 25.
Mucine, III, 208.
Mucus, III, 253.
Mudarine, II, 447.
Murexane, I, 236.
Murexide, I, 331.
Myricine, II, 299.
Myriospermine, I, 288.
Myronate de potasse, II, 365
Myrosine, II, 363.
Myroxyline, I, 288.

N

Naphtalidame, III, 174.
Naphtaline, III, 115.
Naphte, III, 193.
Naphtéine, III, 195.
Narcéine, II, 600.
Narcitine, II, 448.
Narcotine, II, 601, 656.

Nicotianine, III, 370.
Nicotine, II, 562.
Nitrobenzide, I, 262.
Nitrohellénine, II, 368.
Nitroméconine, II, 466.
Nitrosalicylide, I, 299.
Nutrition des plantes et des animaux, III, 350.

O

Oléates, II, 211.
Oléène, II, 245.
Oléine, II, 213.
Olivile, II, 468.
Olivine, II, 469.
Orcanette, II, 418.
Orcine, II, 476.
Or fulminant, I, 23.
Orseille, II, 472.
Os, III, 285.
Osmium fulminant, I, 24.
Oxalates, I, 103.
Oxamates, I, 220.
Oxaméthane, I, 352.
Oxaméthylane, I, 554.
Oxamide, I, 115.
Oxicarbure de potassium, I, 117.
Oxichlorure de carbone, I, 113.
Oxide caséique, III, 226.
— cystique, I, 238.
— xanthique, I, 237.
Oxyacanthine, II, 645.
Ozokérite, III, 189.

P

Palmine, II, 235
Palmitine, II, 177.
Panification, III.
Paracyanogène, I, 123, 188.
Paraffine, II, 177.
Paraménispermine, II, 648.
Paranaphtaline, III, 181.
Pectine, III, 32.
Pélosine, II, 644.
Péréine, II, 644.
Péruvine, I, 286.
Pétrole, III, 193.
Peucédanine, II, 462.
Phène, I, 259.
Phényle, III, 86.
Phillyrine, II, 463.
Phlorétine. I, 306.
Phlorizine, I, 304.
Phlorizéine, I, 307; II, 488.
Phosgène, I, 113.
Picamare, III, 76.
Picrolichénine, II, 440.
Picrotoxine, II, 450.
Pipérine, II, 646.
Pitoxine, II, 590.
Pittacalle, III, 82.
Platinocyanogène et platinocyanures, I, 168.
Plombagin, II, 461.
Poisons, *Introd.* CLXX.
Populine, II, 439.
Porphyroxine, II, 457.
Précipité blanc, I, 90.
Propolis, II, 304.
Protéine, III, 264.
Pseudo-érythime, II, 481.
Pseudo-morphine, II, 599.
Ptéléyle, I, 466.
Pyrène, III, 83.
Pyroméconates; II, 9, III, 427.
Pyrrol, III, 114.

Q

Quassine, II, 373, 453.
Quercie, II, 439.
Quercitrine, II, 411.
Quinates, II, 122.
Quinine, II, 575.
Quinoïdine, II, 588.
Quinoïle, II; III, 434.
Quinoléine, II, 569.

R

Radicaux, I, 1, 12.
Résine animé, II, 389.
— copal, II, 396.
— d'aldéhyde, I, 381.
— dammara, II, 394.
— de castoréum, II, 396
— de copahu, II, 387.
— de gaïac, II, 392.
— de jalap, II, 396.
— de la cera de palma, II, 395.
— de la tourbe, II, 397.
— d'élémi, II, 388.
— de pasto, II, 395.
— laque, II, 394.
Rétinaphte, II, 400.

Digitized by Google

Rétinite, III, 185.
Rétinole, II, 402.
Rétinylène, II, 401.
Rétistérène, II, 403.
Rhabarbarine, II, 409.
Rhaponticine. II, 410.
Rocou, II, 407.
Rumicine, II, 410.
Rutiline, I, 304.

S

Sabadilline, II, 619.
Sacchulmine, I, 504.
Safran, II, 414.
Salicine, I, 301; II, 428.
Salicyle, I, 289; III, 374.
Salicylimide, I, 293; II, 328.
Salirétine, I, 302.
Salive, III, 321.
Sandaraque, II, 395.
Sang, III, 334.
Sang-dragon, II, 395.
Sanguinarine, II, 639; III, 503.
Santaline, II, 418.
Santonine, II, 436.
Saponification, II, 251.
Saponine, II, 457; III, 18.
Sarcocolline, III, 44.
Savons, II, 268.
Schéerérite, III, 187.
Scillitine, II, 448.
Sel microcosmique, I, 80.
Sels et ammoniaque, voy. Ammoniaque.
Sénéguine; II, 459.
Sinamine, II, 573.
Sinapisine, II, 365.
Sinapoline, II, 564.
Smilacine, II, 459.
Solanine, II, 616.
Sources minérales, voy. *Introd.* LXIII.
Spiréine, II, 415.
Spiroïle, voy. Salicyle.
Staphysain, II, 624.
Stéarates, II, 626.
Stilbène, III, 369.
Stramonine, II, 613.
Strychnine, II, 626.
Styracine, II, 391.
Styrax, II, 390.
Subérates, II, 200.
Subérine, III, 50.
Succin, II, 208.
Succinamide, II, 208.
Succinates, II, 202.
Succinone, II, 206.
Succistérène, III, 188.
Suc gastrique, III, 319.
— pancréatique, III, 324.
Sucre de canne, I, 483.
— de champignon, I, 525.
— de gélatine, III, 281.
— de lait, I, 515.
— de raisin, I, 491.
— insipide, I, 526.
Suie, III, 195.
Suif, II, 291.
Sulfacétates, III, 406.
Sulfaméthylane, I, 559.
Sulfamide, I, 96; III, 358.
Sulfate d'ammoniaque anhydre, I, 96.
Sulfarsine. I, 475.
Sulfésathyde, II, 517.
Sulfhydrate de sulfure d'amyle, III, 423.
Sulfoamidonates, III, 7.
Sulfoamilates, I, 595.
Sulfobenzide, I, 260; III, 367.
Sulfocamphorates, II, 142.
Sulfocarbonate d'ammoniaque, I, 57.
— de cétyle, III, 420.
— d'oxide d'amyle, III, 424.
Sulfocétates, I, 591.
Sulfocyanogène, I, 180.
Sulfocyanides, I, 180.
Sulfoforme, I, 579.
Sulfométhylates, I, 549.
Sulfovinates, I, 339.
Sulfure de cyanogène, I, 180.
Surinamine, II, 648.
Synaptase, III, 205.
Syringine, II, 443.

T

Tacamahaca, II, 395.
Tanacétine, II, 436.
Tanguine, II, 464.
Tannin, II, 10.
Tartrates, II, 59.
Taurine, III, 302.
Teintures, I, 319.
Tékorétine, III.
Térébène, II, 314.
Térébenthine, II, 384.
Terreau, III, 52.

Thébaïne, II, 598.
Théine, II, 650.
Théobromine, II, 650.
Thionurates, I, 222.
Thiosinamine, II, 572.
Tournesol, II, 486.

U

Uramile, I, 225.
Urates, I, 207.
Urée, I, 126; III, 366.
Uréthane, I, 360.
Uréthylane, I, 559.
Urile, I, 204.
Urine, III, 325, 505.

V

Valérol, III, *addit.*
Valérone, II, 156.
Vanille, II, 373.
Variolarine, II, 480.
Vératrine, II, 617.
Vernis, II, 398.
Violine, II, 626.

X

Xanthates, I, 354.
Xanthine, II, 423.
Xanthophylle, II, 417.
Xylite, I, 586; III, 62.
Xyloïdine, III, 7.

Z

Zanthopicrine, II, 650.

FIN DE LA TABLE GÉNÉRALE DES MATIÈRES.

Digitized by Google
555692

Digitized by Google

Digitized by Google

Digitized by Google

603

Digitized by Google

Digitized by Google